



TITLE:

廃棄物溶融処理に及ぼす灰分構成成分の影響と鉛の挙動に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

阿部, 清一

CITATION:

阿部, 清一. 廃棄物溶融処理に及ぼす灰分構成成分の影響と鉛の挙動に関する研究. 京都大学, 2007, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2007-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12041>

RIGHT:

廃棄物溶融処理に及ぼす灰分構成成分の影響と 鉛の挙動に関する研究

2007 年 1 月

阿部 清一

目 次

第 1 章 日本の廃棄物処理における溶融処理の必要性	1
1.1 土地と人口	1
1.2 廃棄物の量と質	2
1.2.1 廃棄物発生量	2
1.2.2 廃棄物の質	3
1.3 廃棄物の処分方法	5
1.4 まとめ（廃棄物溶融処理の必要性）	7
第 2 章 本研究にかかわる過去の研究	9
2.1 廃棄物灰分の構成成分が溶融処理性に与える影響	9
2.1.1 灰分の構成元素	9
2.1.2 溶融温度の測定方法	11
2.1.3 廃棄物灰分の構成成分が溶融処理性に与える影響に関するこれまでの研究	14
2.1.4 まとめ	20
2.2 溶融炉内からの飛散に関する研究	21
2.2.1 各種廃棄物溶融炉の構造と特徴	21
2.2.2 溶融炉内からの飛散に関するこれまでの研究	25
2.2.3 まとめ	25
2.3 溶融処理における鉛の挙動に関する研究	26
2.3.1 溶融処理における鉛の挙動に関するこれまでの研究	26
2.3.2 まとめ	29
2.4 溶融スラグからの鉛の溶出に関する研究	31
2.4.1 溶融スラグからの鉛の溶出に関するこれまでの研究	31
2.4.2 まとめ	32
第 3 章 廃棄物灰分の構成成分が溶融処理性に与える影響	35
3.1 廃棄物溶融処理特性に対する四成分平衡状態図の適用に関する研究	35
3.1.1 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ 四成分平衡状態図の推測	35
3.1.2 四成分平衡状態図による廃棄物溶融処理性の評価	38
3.1.3 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ の四成分系における粘性に関する考察	41
3.1.4 まとめ	44
3.2 四成分平衡状態図による豊島廃棄物溶融処理性の評価	45
3.2.1 豊島廃棄物の成分分析と溶融温度測定結果	45
3.2.2 豊島廃棄物の四成分平衡状態図による評価	48
3.2.3 融点降下実験結果	51
3.2.4 四成分平衡状態図による豊島廃棄物均質化の効果	52

3.2.5	まとめ	55
3.3	まとめ	56
第4章	回転式表面溶融炉内における微小粒子の挙動に関する考察	58
4.1	回転式表面溶融炉の構造と特徴	58
4.1.1	回転式表面溶融炉の構造	58
4.1.2	回転式表面溶融炉の特徴	59
4.2	飛散に関する理論的な考察	62
4.2.1	限界摩擦速度と終末沈降速度	62
4.2.2	回転式表面溶融炉内の風速分布	64
4.3	処理物の飛散状況の評価	66
4.3.1	飛散指標	66
4.3.2	回転式表面溶融炉における飛散率と低沸点物質の挙動	67
4.4	まとめ	68
第5章	低酸素雰囲気下での溶融処理における鉛の挙動に関する実験的研究	70
5.1	実験試料と実験方法	70
5.1.1	実験試料	70
5.1.2	実験炉	70
5.1.3	実験方法1（加熱温度・時間と炉内雰囲気中の鉛の挙動に関する調査）	71
5.1.4	実験方法2（焼却残渣主成分の変動が鉛の挙動に与える影響調査）	72
5.2	実験結果	73
5.2.1	加熱温度・時間と炉内雰囲気中の鉛の挙動に与える影響	73
5.2.2	焼却残渣主成分中の鉛の挙動に与える影響	75
5.3	まとめ	76
第6章	廃棄物溶融スラグからの鉛の溶出に関する研究	78
6.1	実験方法	78
6.1.1	実証プラントと実験炉の概要	78
6.1.2	水砕スラグからの鉛溶出要因に関する実験方法	79
6.1.3	スラグから水砕水への鉛溶出確認実験方法	80
6.1.4	実証プラントにおける水砕水中の鉛濃度変化調査方法	80
6.2	実験結果	80
6.2.1	水砕スラグからの鉛溶出要因に関する実験結果	80
6.2.2	スラグから水砕水への鉛溶出確認実験結果	82
6.2.3	実証実験プラントにおける水砕水中の鉛濃度変化調査結果	83
6.3	まとめ	85
第7章	結論	87

第1章 日本の廃棄物処理における溶融処理の必要性

『日本において廃棄物の溶融処理は必要か』という命題があるならばその答えは『yes』となる。

江戸時代から今日までの日本における廃棄物処理を概観すると次のような事柄が特徴的である。まず江戸時代においては約 3000 万人と人口が少なくかつ鎖国政策であったため『人との』の関係において自給自足が成り立っていたこと、当時の大都会である江戸においても『もの』は何度も修理して使い、最終的にいらなくなった『ごみ』は船を利用して河口に運び埋め立てし、新たな土地を造成していたことから町の中は非常に清潔であったこと、糞尿も周辺の農民に引き取られ肥料として有効利用されていたこと¹⁾ などから今日以上に資源循環が成り立っていたといえる。明治以降、特に太平洋戦争後の人口の増加と経済発展が海外からの輸入を含め多くの資源消費を促し、結果としての廃棄物発生量の増加につながっている。また厨芥類を主とした昔のごみから今のごみは内容が大きく異なっている。

このような状況下にある日本の廃棄物処理のポイントは、

- (1) 国内に人間生活環境に影響のない土地が存在するか
- (2) 廃棄物の量と質はどのように変わってきているか
- (3) 廃棄物を安全に処分できるか

であると考え。人間生活に影響を及ぼさない土地が周辺にたくさんあればごみを何もしなくて捨てることができるし、ごみが少なく有害でなければ処理する必要がなく、また処分場が将来に亘って壊れなければ処分に気を使う必要がなくなる。廃棄物処理の方法は当然であるが絶対的なものではなく、その国、地域の環境に合わせて相対的に決まってくるものである。そのような観点から上記の3項目に関する考察の結果、初めて溶融処理の必要性が明確になってくる。

1.1 土地と人口

ごみ問題にもっとも重要な因子は土地の広さと人間の数との関係である。人間が生活していくうえで影響のない、すなわち人が住んでいない、また水脈などが住民の生活空間と切り離されているというような土地があれば、そこにごみを持っていくだけでごみ問題は解決される。2001年9月11日にアメリカ、ニューヨークで起こった同時多発テロで倒壊した世界貿易センタービルの120万トンに及ぶ残骸は、最終的にマンハッタンから40kmほど離れたスタッテン島のフレッシュ・キルズ埋立地に運ばれている²⁾。アメリカは国内総生産（GDP）においては日本以上であるが、土地と人口という観点からは日本と対極にあり、溶融炉はもちろんのことごみの焼却施設³⁾も少ない。まさに人間環境に影響のない土地が周辺に豊富にあるということである。

アメリカは別として、人口密度の上で日本と似通っているといわれる西欧諸国はスイスなどの一部の国を除き山がなく平野が主体であるため、人間が使える土地は日本に比べものにならない。日本の面積は37.79万km²で、そのうち人間が住めない森林は66.4%もある。残り34%に1億3千万弱の人が住んでいるわけであるから、表向きの人口密度が340人/km²であっても実質1,000人/km²を超える。その中でも都市部への人口集中は8,280万人が12,457km²に住んでいることからその集中度は6,647人/km²

となる。全世界の平均人口密度が 45 人/km² であることと比較すると突出した値となっている。

以上のように島国の日本において人間環境に影響のないような土地というものとは存在せず、したがってごみの取り扱いは人間環境に影響を与えるということを前提として対応を考えねばならない。

1.2 廃棄物の質と量

1.2.1 廃棄物発生量

図 1-1 は 2002 年の日本における資源の収支⁴⁾であり、1 年間に日本の経済活動に流入する天然資源の量は国内のものが 10.87 億トン、海外から 7.08 億トンの合計 18.58 億トン、これにリサイクルされた資源 2.12 億トンが加わる。日本から海外に出て行く量は 1.38 億トン、エネルギー消費や食料消費、ごみの減量化でなくなる量があわせて 7.74 億トン、廃棄物として最終処分される量や自然還元される量が 1.33 億トン、残り約 10.37 億トンがビルや車、家電製品などさまざまな形で国内に蓄積されている状態である。

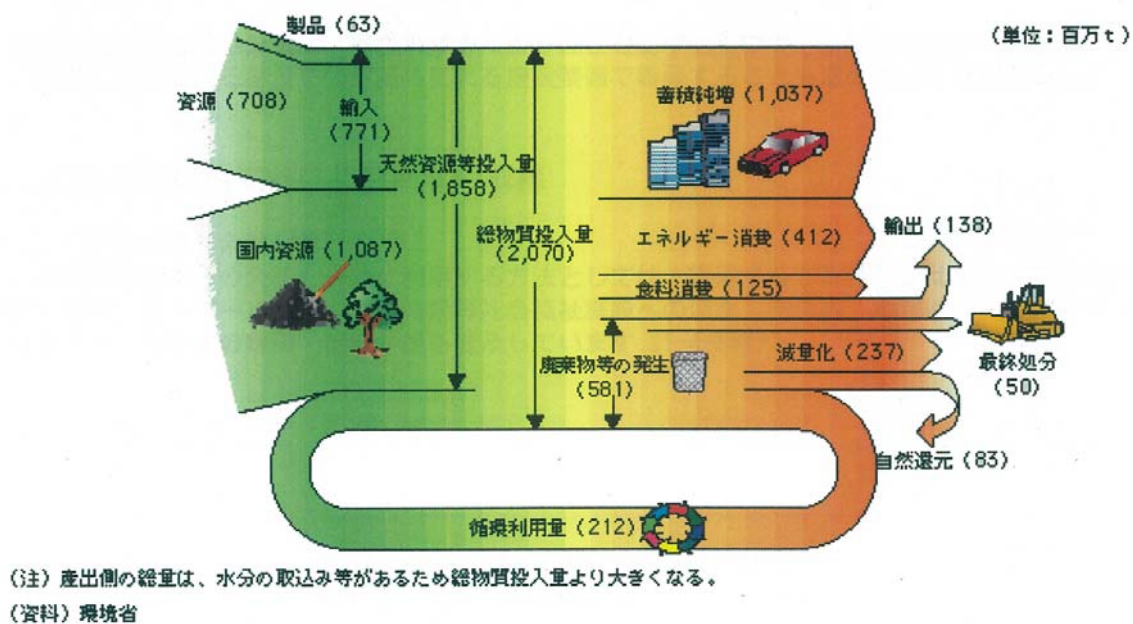


図 1-1 日本における資源の収支

ごみといえば通常一般廃棄物と産業廃棄物を指し、焦点をそこに当てがちであるが、毎年蓄積されていく製品も無視できない。蓄積されたものは永遠に製品であり続けることはできず、形あるものは壊れるという原則から、これらは長期的な観点からいえば潜在的な廃棄物である。リサイクル率を上げることによってこの蓄積物の一部はリサイクルラインに入り循環資源として勘定されることは期待されるが、その多くは望めそうにない。この潜在廃棄物を全量埋め立てたとすると、かさ比重 1t/m³、厚み 10m として約 10km 四方の土地が必要になる。国土狭隘な日本において海面埋立で新たな土地を造成するという方法は江戸時代から連綿と行われており、たとえば昭和 50 年の

段階で 37.74 万 km^2 であった国土面積は平成 15 年 37.79 万 km^2 に増えており⁵⁾、毎年 13 km^2 新しい土地が生まれたという勘定になる。

このような海面埋立による土地造成が潜在廃棄物を含めたごみ処理の救世主になり得るかといえそうとはいえない。埋め立てしやすい海岸はほぼ埋め立てられており、水深の深い場所は技術的に難しくまた航路確保も必要で、例えば東京都の海面埋立処分場は現在の新海面埋立処分場が最後といわれている。また内陸部から海岸まで距離のあるところは実質的に搬送することが難しい。埋立用材に対しても、埋め立てた新しい土地の上で人間が安全に生活できるということが必要であるため、汚染土壌の基準以下であることが要求される。汚染土壌以下という基準の適用は、例えば今まで河川や河口で浚渫しその汚泥を埋立用材として利用していた事例において浚渫汚泥が汚染土壌相当である場合、埋立用材として使えなくなり、浚渫汚泥の取り扱いに大きな負担をもたらすという一面性も生じる。

ごみの発生量に対して国土を拓くという意味での海面埋め立てで全て対応できるのであればごみ処理問題は大きな課題とはならないが、上述した理由により安易にごみを新国土に持って行けないため、潜在廃棄物を含めての日本ごみは過大であるといわざるを得ない。

1.2.2 廃棄物の質

廃棄物の質は大きく変わってきている。昭和 30 年代ぐらいまでは厨芥を主体とした自然に分解するものが主体で少量であったが、日本の高度成長と共に工業系の廃棄物が多量に排出されるようになった。図 1-2 は日本における鉛の収支を表したものである⁶⁾。毎年 10 万トン以上の鉛が輸入され、リサイクルされた鉛とあわせてバッテリーや塗料に使われ、最終的にリサイクルされなかったものが処分場を含めて環境に排出・拡散している。収支の中で環境に排出された鉛が人間の関係領域、例えば人口集中域 10 万 km^2 に平均的に拡散したとすると、その濃度は 1200 mg/m^2 にもなる。平成 7 年の法改正⁷⁾によってシュレッダーダストの処分が安定型処分場から管理型処分場に変更されたのも、自動車の塗料として使用されていた鉛などの有害物の処分場からの溶出による。それまで有害成分を含まないとしていた廃棄物種の定義も有害物の混入で扱いを変える必要が出てきたことになる。

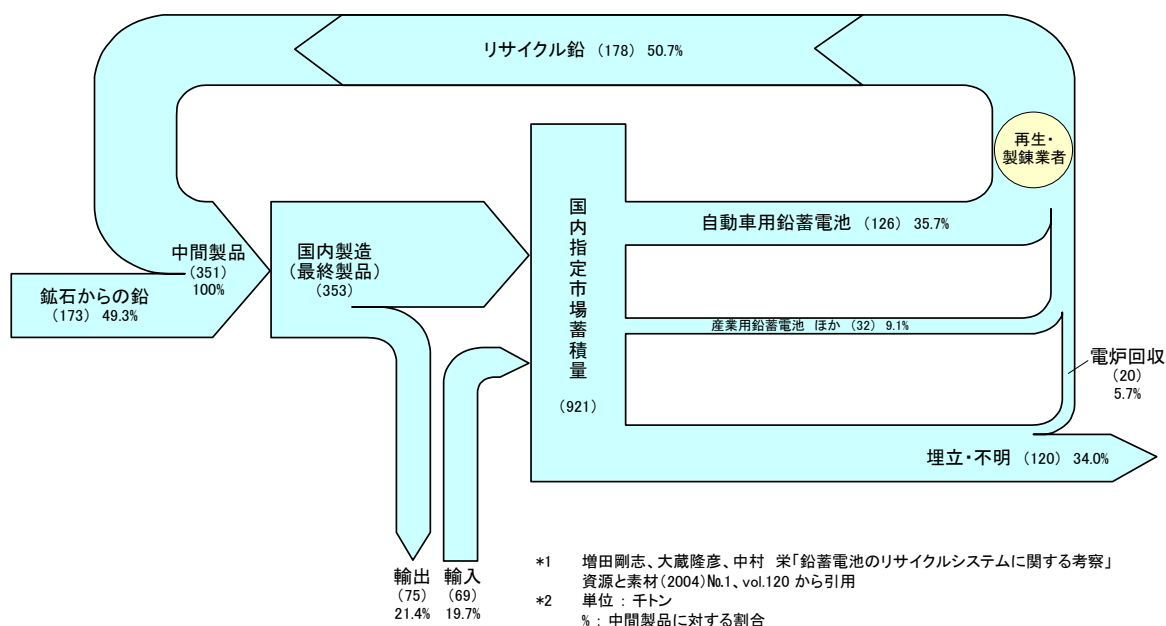


図 1-2 国内の鉛の材料フロー（2000 年度）

1994 年、中村⁸⁾ は製品のライフサイクルからみた飛灰の性状として清掃工場における鉛、カドミウムの由来と挙動を調査している。その中で表 1-1 に示す鉛の主要用途から日常的に家庭ごみに排出されるものの中に含まれる鉛とカドミウムを表 1-2 として調査している。これら家庭ごみは日本において焼却されるのが一般的であるが、そのときの鉛の挙動は家庭ごみの中に含まれる鉛の 99.4%は焼却残渣（焼却主灰＋焼却飛灰）に残ることを示している。古角は東京都における焼却灰と焼却飛灰中鉛濃度の変化を図 1-3 で表しており⁹⁾、生活系素材の変化を反映して漸減傾向にあるが、そのまま環境に排出可能なレベルではないといえる。

表 1-1 鉛の主要用途

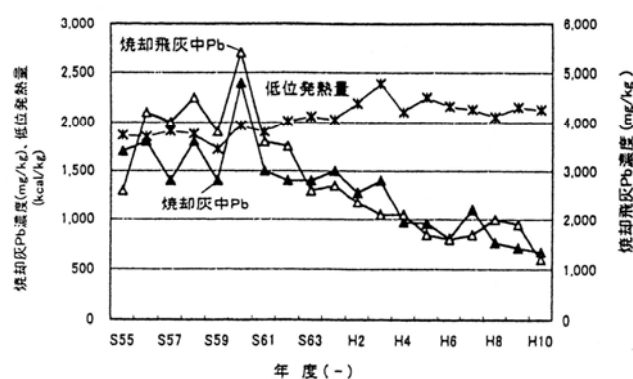
	種 類	用 途
鉛化合物	金属鉛	バッテリー、ハンダ、チューブ、電線、活字、釣りの錘、容器、パイプ、防音パネル、放射線遮蔽材など
	リサーチ（酸化鉛）	ガラス製品（クリスタルガラス）、ブラウン管、蛍光管、電球、塩化ビニル安定剤など
	ステアリン酸（塩基性硫酸鉛）	塩化ビニル安定剤など
	鉛丹	赤色顔料（錆止め塗料、陶磁器など）
	鉛白	白色顔料（塗料、陶磁器など）
	クロム酸鉛	黄～赤色顔料（黄鉛）（塗料、プラスチック着色、絵具、クレヨン）
	モリブデン酸鉛	橙～赤色顔料（モリブデン赤）（塗料、プラスチック着色、絵具、クレヨン）
	砒硫鉛	殺虫剤

* 中村一夫：製品のライフサイクルからみた飛灰の性状、廃棄物学会誌、Vol.5、No.1、pp.60-68(1994)から引用

表 1-2 日常に排出されるもののの中の Pb、Cd 含有量

	乾重量比 [%]	Pb含有量 [ppm・dry]	Cd含有量 [ppm・dry]
紙類	36.2	7.7	0.1
プラスチック類	18.2	17	<1
繊維類	5.8	5.8	<0.08
ゴム類	0.2	21	<0.1
皮革類	1	140	3
ガラス類	8.9	1	0.1
金属類	4	75	10.8
草木類・木片類	4.2	19	<0.1
陶磁器類	0.3	120	2.8
厨芥類	17.3	4.5	0.96
その他	3.9	15	0.8

* 中村一夫：製品のライフサイクルからみた飛灰の性状、廃棄物学会誌、Vol.5、No.1、pp.60-68(1994)から引用



* 古角雅行：21世紀の廃棄物管理と資源、資源と素材118、No.7、pp.460-466(2002)から引用

図 1-3 東京都における焼却灰と焼却飛灰中の鉛濃度変化

また昔のごみになく今日のごみで問題になっている物質がダイオキシン類である。分析技術の進歩により計測可能となり、その毒性等が各所各方面で研究されている。塩素を含有する廃棄物の焼却においてはレベルの差はあるもののダイオキシンが生成され、焼却残渣中に多く含まれる。廃棄物処理におけるダイオキシン問題に関しては参考文献 10 に概説されており、また今日においては固形物として環境に出される場合、汚染土壌の基準として $1\text{ng}^{-\text{TEQ}}/\text{g}$ 、埋立処分場の基準として $3\text{ng}^{-\text{TEQ}}/\text{g}$ が制定されている。

このように廃棄物の質は時代と共に大きく変化してきており、その中で特に対応しなければならないのが鉛に代表される低沸点重金属類とダイオキシン類ということになる。

1.3 廃棄物の処分方法

溶融処理の導入以前のごみ処理は最終的に処分場で埋め立てる方法である。ごみをそのまま埋め立てる場合はごみ中に含まれる重金属濃度がそのまま維持される。焼却処理で減容・減量した後埋め立てる場合、重金属の濃度は焼却前の濃度に比べてその濃度を増している。表 1-3 は処分場の『土』と周辺の土とを比較したものである。処分場の『土』は周辺の土に比べて重金属等の濃度が 1 桁から 2 桁高くなっている。一般廃棄物最終処分場における搬入物の有機物・金属負荷の実態を調査した東條ら¹¹⁾の報告によると、クラーク数以上の濃度を示した金属は Zn、Cu、Pb、Cd、Se であり、

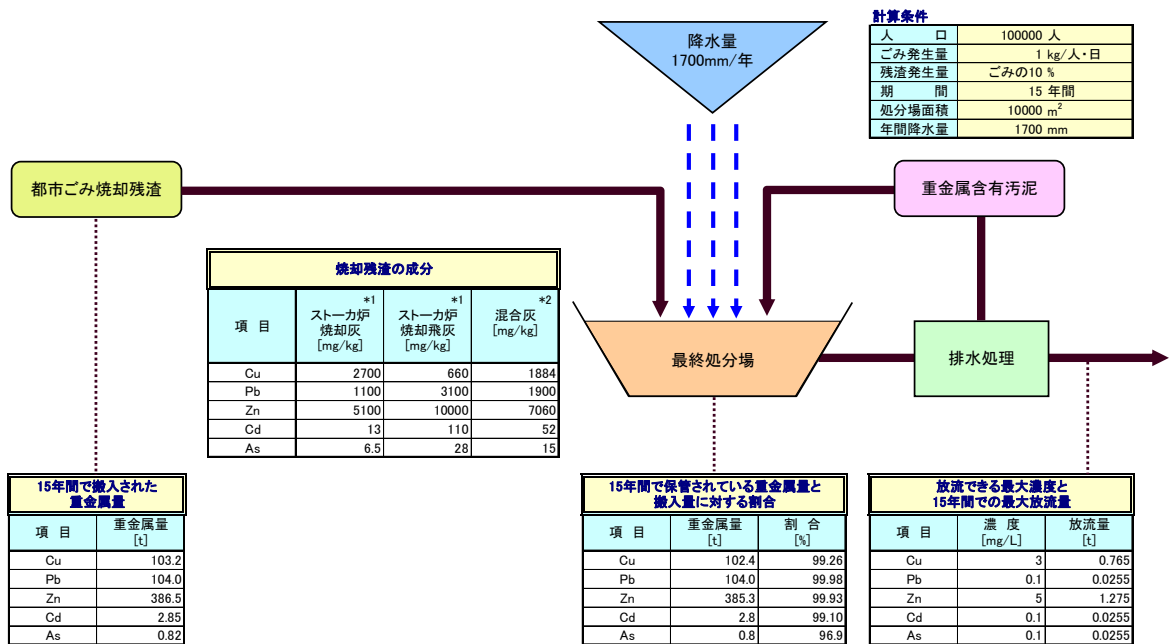
クラーク数より約1桁～2桁高い濃度となっているとしている。Pbは主に焼却残渣から、Seは直接埋立物中のプラスチックの寄与が大きいと分析している。別な見方では、重金属は貴重な有用金属であるため処分場はミニ鉱山といえる場合もあり、また周辺環境への拡散の可能性という面からは都市近郊での新たな汚染源ともいえる。もちろんごみを処分場に埋め立てる場合、埋立基準以下に処理をした後埋め立てることになっているが、その基準は重金属の溶出値であり埋立物中の重金属含有量ではない。

表 1-3 埋立処分場の『土』

項 目	焼却灰*1	焼却飛灰*1	覆土*2	処分場の『土』	『土』/覆土
混合割合 [%]	60	20	20	-	
Cd [mg/kg]	13	110	0.2	29.8	149
Pb [mg/kg]	1100	3100	13	1283	99
As [mg/kg]	6.5	28	1.8	9.9	5
Zn [mg/kg]	5100	10000	70	5074	72
Cu [mg/kg]	2700	660	55	1763	32
ダイオキシン類 [ng-TEQ/g]	0.01	2	0.005	0.4	81

*1 ダイオキシン類以外の数値は(社)全国都市清掃会議編：ごみ処理施設整備の計画・設計要領2006改訂版p.491から引用

*2 ダイオキシン類以外の数値は日本化学編：化学便覧応用化学編Ⅰ、pp.76 - 77から引用



*1 出典：厚生省生活衛生局水環境整備課・監修（財）廃棄物研究財団・編
「特別管理一般廃棄物（じん）処理マニュアル」化学工業日報社・発行 p.75(1993)

*2 発生比率を焼却灰6:焼却飛灰4 と仮定

図 1-4 最終処分場の金属収支

図 1-4 は処分場から重金属類が排水基準値の数値で放流されたとして15年間後の状態を計算した場合であり、処分場に搬入された焼却残渣中の重金属の99%以上がその処分場に残っていることになる。処分場の構造は国の指針で漏水防止や排水処理の程度などが規定されており、漏水防止に対して遮水シーツの設置等が行われることになっている。このような対策のため直ちに処分場から有害物質が周辺に漏洩するという可能性は低い、埋立が完了した後排水処理設備も停止し pH4 の酸性雨にさらされる

条件下で 100 年後も大丈夫といい切れる人はいない。また地震国日本においては少々堅牢に作られた構造物であっても『形あるものは壊れる』という真理から外れることはない。

さらに処分場に関しては跡地利用という問題がある。処分場は埋立が終了すると廃止から閉鎖の手続を経てその役目を終えるが、その跡地は有用な土地である。跡地の有効利用を図ることは土地の少ない日本においては当然の帰結であるが、その『土』に問題が残っており跡地利用を阻害している。

平成 3 年に土壌の環境基準が制定され、初めて汚染土壌の定義がなされた。その後の改定等で鉛 150mg/kg、ダイオキシン類 $1\text{ng}^{-\text{TEQ}}/\text{g}$ が基準値として採用されている。この濃度以上の土は汚染されたものとして処理または処置の対象となっている。都市ごみ焼却残渣を処分している処分場の『土』は前述のように上記の基準を超えると考えられるため、現状での跡地利用は難しい状態となっている。2002 年度末現在一般廃棄物の最終処分場だけでも全国で約 2000 ヶ所の最終処分場が存在しているが¹²⁾、今後も跡地利用できない処分場を同じペースで作っていくことはできない。

このように考えるとこれからの処分場に求められることはただ 1 つで、それは周辺環境と同程度のごみを受け入れることであり、都市ごみの焼却残渣をそのまま受け入れることは避けねばならない。汚染土壌の基準以下のごみを受け入れるべきであり、そうであれば埋立終了後、新たな整備された土地として活用できることになる。

1.4 まとめ（廃棄物溶融処理の必要性）

前項まで日本における廃棄物処理の特殊性を概説したが、土地が少なく資源の使用量が多く、ごみが大量に出る日本においては国が提唱する 3R 政策を推し進めることはもちろんであるが、最終的にごみを無害（汚染土壌の基準以下）にする必要がある。無害のレベルであればリサイクルも容易であり、かつ有効利用ができず処分場に持っていく場合でもその場所は将来の土地になり得る。

今までの廃棄物処理は、処分場に搬入する場合の減容・減量を目的とした破碎、選別・分離、焼却等の処理であったが、上述の意味では不十分になる。900℃前後の焼却処理においては灰分中の鉛等重金属を汚染土壌の基準以下にすることができないためであり、ダイオキシン等の有機塩素化合物の分解も不十分である。

溶融処理の目的は究極の減容・減量を目的として 1300℃以上の温度で溶融スラグを作るのではなく、本来廃棄物中に含まれる微量有害元素を分離するということであり、その過程でダイオキシン等を分解し、結果として微量有害元素（集まれば有用金属資源）の少ないスラグを排出すると考えるのが妥当と思われる。溶融処理が高温処理の当然の帰結としてダイオキシン類の分解に効果があることから、残された課題は微量有害元素の分離といえ、その場合のポイントは下記に示す 4 点であり、それらをより実用的な面から調査・研究し課題解決を図る必要がある。

- (1) 微量有害元素の分離を促進するため廃棄物の灰分の融点を可能な限り低くし、かつ粘性を下げる。付加的に処理コストの低減を図る。
- (2) 溶融室内においては飛散現象を防止し、本来スラグへ行くべき成分の溶融飛灰への移行を少なくすること。

- (3) 溶融操作において微量有害元素、特に鉛の分離を促進すること。
- (4) 分離残渣として位置づけられるスラグに少量残る鉛の、スラグからの溶出を基準値以下にしてスラグの安全性を確保すること。

これらを論ずる本論の構成は、第 2 章において上記 4 項目に関するデータや過去の研究事例を紹介し、第 3 章は廃棄物灰分の溶融処理性の評価において $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ の四成分に関する平衡状態図を提唱し、その方法による豊島廃棄物の評価事例を紹介する。第 4 章は溶融炉として回転式表面溶融炉を取り上げ、その溶融室における飛散現象を考察する。第 5 章は廃棄物の溶融過程における鉛の挙動を溶融室の雰囲気や温度、構成主成分の影響から考察し、第 6 章ではスラグからの鉛の溶出に関してスラグ本体からの溶出の程度とスラグを取り出すときの付着水の影響を論じる。第 7 章は全体のまとめとしている。

参考文献

- 1) 川添登:都市のごみ問題の歴史、廃棄物学会誌 Vol.4、No.3、pp.220 - 230(1993)
- 2) インターネット情報:世界貿易センターテロに対するニューヨーク市・州などの対応について、クレア海外通信
- 3) 環境省：循環型社会白書 平成 17 年度版 序章第 3 節
- 4) 環境省：循環型社会白書 平成 17 年度版 第 1 章第 1 節
- 5) 国土交通省国土地理院：昭和 25 年～平成 15 年の国土面積公表値の推移
- 6) 増田剛志、大蔵隆彦、中村崇：鉛蓄電池のリサイクルシステムに関する考察、資源と素材、No.1、vol.120(2004)
- 7) 環境庁：環境白書 平成 10 年度版
- 8) 中村一夫：製品のライフサイクルからみた飛灰の性状、廃棄物学会誌、Vol.5、No.1 pp.60-68(1994)
- 9) 古角雅行：21 世紀の廃棄物管理と資源、資源と素材 118、No.7、pp.460-466(2002)
- 10) 平岡正勝:廃棄物処理におけるダイオキシン対策をめぐる最近の動向、廃棄物学会誌、Vol.8、No.4、pp.265-278(1997)
- 11) 東條安匡、濱田雄平、田中信寿、松藤敏彦、松尾孝之、角田義忠：一般廃棄物最終処分場における搬入物の有機物・金属負荷の実態調査、第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 pp.1215-1217(2004)
- 12) 環境省：日本の廃棄物処理 平成 16 年度版

第2章 本研究にかかわる過去の研究

廃棄物という言葉は汚い、臭い、かさばる、といった悪いイメージの言葉を連想させ、また処理の面から見ると多種、不均一、変動といった形容詞が出てきて、その性状変動範囲の広さから一般的な整理は難しいとされている。廃棄物の溶融処理を考える場合、その上流側は全ての産業分野といえるため、廃棄物に含まれる元素は周期律表そのものといっても過言ではない。このように複雑、多岐な廃棄物を効率的に溶融するためには廃棄物灰分構成成分の溶融処理性に与える影響を把握し、それらを簡単な指標で表現することが重要である。

本章においては廃棄物灰分の構成成分が溶融処理性に与える影響に関する知見を調査することを主体とし、併せて第4、5、6章に関わる過去の研究を整理した。

2.1 廃棄物灰分の構成成分が溶融処理性に与える影響

2.1.1 灰分の構成元素

地球上にあるものはすべて地球を構成する元素でできている。至極当然のことであり、廃棄物灰分の構成元素を考察する上で大きなヒントとなる。

地殻岩石中の元素の存在度（地殻中濃度）と種々の岩石、粘土、土の成分分析例を表2-1^{1）、2）}に示す。他の成分に比べて圧倒的に多いのがSiO₂、Al₂O₃であり、CaO、Fe₂O₃がその次になっている。その他の成分でパーセント以上の元素はNa、K、Mgであり、これらの元素でほぼ90%を占めている。図2-1は主な火成岩の分類を表したものである^{3）}。地殻中にはSiO₂、Al₂O₃などが単独で存在しているのではなく、結晶構造を持った造岩鉱物の集まりとして種々の岩石が存在している。主な造岩鉱物は石英、長石、雲母、角閃石、輝石、かんらん石の6種類で、その組み合わせで種々の岩石、粘土、土が構成されていることになる。

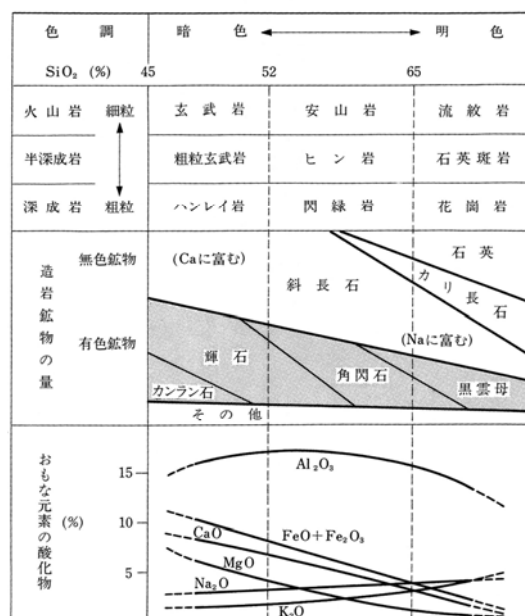
表2-1 岩石等成分分析例

	土、粘土、岩石									
	*1 地殻中濃度	*1 輝緑岩	*1 花崗岩	*2 三原山 溶岩	*2 普賢岳 溶岩	*3 セリサイト	*3 頁岩粘土 (軟質粘土) 岩手県 大沢露天坑	*3 瓦用原料 土管原料 長野県 松本地方	*3 珪器用原料 (成岩粘土) 愛知県常滑	*3 岩手 シャモット
SiO ₂ [%]	59.29	52.64	72.64	50.61	60.43	47.24	65.83	43.03	52.12	56.03
Al ₂ O ₃ [%]	15.37	14.86	14.04	14.42	15.09	35.04	23.10	15.03	18.28	37.67
CaO [%]	5.08	10.96	1.39	8.45	3.94	0.16	0.10	0.44	0.88	0.98
Fe ₂ O ₃ [%]	7.1	11.1	1.96	15.57	4.55	0.59	1.02	3.22	13.92	3.04
小計	86.9	89.6	90.0	89.0	84.0	83.0	90.1	61.7	85.2	97.7
Na [%]	2.83	1.54	2.46	0.06	0.008	1.02	0.04	0.39	0.38	0.27
K [%]	2.59	0.53	4.51	0.24	0.28	7.29	0.12	1.40	0.55	0.32
Mg [%]	2.09	3.99	0.24	2.73	1.55	0.13	0.11	0.078	0.386	0.24
S [%]	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	-	-	-	-	-
Cl [%]	0.01	-	0.005	0.04	0.03	-	-	-	-	-
小計	7.6	6.1	7.2	3.1	1.9	8.4	0.3	1.9	1.3	0.8
Mn [%]	0.10	0.13	0.02	-	-	-	0.008	-	-	-
Ni [%]	0.008	0.008	0.0002	-	-	-	-	-	-	-
Cr [%]	0.01	0.01	0.002	0.018	0.040	-	-	-	-	-
P [%]	0.1	0.07	0.04	-	-	-	0.01	-	-	-
Cu [mg/kg]	55	110	13	220	18	-	-	-	-	-
Cd [mg/kg]	0.2	0.3	0.06	<0.05	0.32	-	-	-	-	-
Pb [mg/kg]	13	8	49	4.5	8.7	-	-	-	-	-
As [mg/kg]	1.8	2.2	0.8	<1	<1	-	-	-	-	-
Zn [mg/kg]	70	82	45	38	28	-	-	-	-	-
Hg [mg/kg]	0.08	0.2	0.2	0.02	0.05	-	-	-	-	-

*1 平岡正勝、酒井伸一：ごみ焼却飛灰の性状と処理技術の展望、廃棄物学会誌、Vol.5、No.1、pp.3-17(1994)

*2 測定例

*3 日本粘土学会編：粘土ハンドブック第二版、p.37、742、870、878、技報堂(1987)



* 白水晴雄：石のはなし、技報堂出版、p.17(1999) から引用

図 2-1 主な火成岩の分類

表 2-2、2-3 にはそれぞれ下水汚泥⁴⁾、都市ごみ焼却残渣⁵⁾ の分析例を示す。

下水汚泥は主として生汚泥と消化汚泥の 2 種類があり、消化汚泥は脱水過程で塩化第二鉄と消石灰を加える例が多いため、生汚泥に比して CaO と Fe_2O_3 の含有率が大きくなる。表 2-2 から明らかなように SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 が主成分といえる。それ以外の成分で特徴的な成分はし尿に由来するリン酸を含むこと、流域に皮革なめし工場がある場合なめしに使用されるクロムの含有量が多いことなどである。

都市ごみ焼却残渣は都市ごみとして収集されるものの中身が土砂、瓦礫、陶磁器、ガラスなどの無機物と紙類、草木類、厨芥類、プラスチック類であるため、その灰分は土砂等が主体になる。表 2-3 に併記した紙類の分析値⁶⁾ もその主成分が SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 であることを示している。厨芥類からは NaCl 、 KCl の塩類がもたらされ、プラスチックや電子機器からは非鉄金属が混入する。

種々の廃棄物もその由来から灰分構成は地殻や岩石と同じように SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 が主成分であり、それに Na 、 K 、 Mg などのアルカリ、アルカリ土類金属と Cd 、 Pb 、 As 、 Zn などの微量成分とで構成されている。これらから熔融処理特性に関しては主成分が支配的であり、 Na 、 K などのアルカリ金属がその特質として熔融に対し鋭敏性を発揮し、それらの複合作用が Cd 、 Pb 、 As など低沸点重金属類の挙動に影響を与えるということが予測できる。

表 2-2 下水汚泥の成分分析例

		無機汚泥 *1						有機汚泥 *1						*2 クロム含有 汚泥
		A	B	C	D	日本下水道事業団調査		E	F	G	H			
						24平均	22平均							
SiO ₂	[%]	33.9	12.6	34.5	32.6	22.3	40.7	34.5	45.4	42.6	48.6	19.9		
Al ₂ O ₃	[%]	7.0	12.7	9.3	6.6	8.1	14.8	16.2	18.4	17.4	19.2	14.1		
CaO	[%]	31.1	38.8	29.6	20.7	40.1	8.2	10.6	4.8	4.7	6.3	17.1		
Fe ₂ O ₃	[%]	12.4	10.9	15.0	15.3	15.7	9.6	6.2	9.5	9.0	9.6	13.2		
小計		84.4	75.0	88.4	75.2	86.2	73.3	67.5	78.1	73.7	83.7	64.3		
K	[%]	-	-	-	-	0.8	1.7	1.8	1.2	-	-	0.92		
Mg	[%]	1.3	1.2	1.3	1.6	1.7	1.8	1.9	1.4	2.1	2.1	0.9		
P	[%]	1.8	4.67	2.2	3.0	2.1	5.67	7.33	4.3	4.1	2.8	4.6		
Cr	[%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.7		

*1 最新下水道ハンドブック編集委員会編：実務家のための最新下水道ハンドブック、p.502(1997)

*2 測定例

表 2-3 都市ごみ焼却残渣の分析例

		都市ごみ *1						紙 類 *2		
		A 焼却飛灰 (アルカリ無添加)	A 焼却灰 (アルカリ添加)	E (アルカリ添加)	C 流動飛灰 (アルカリ添加)	H 焼却灰	H' 焼却灰	新聞紙	週刊誌	カタログ
SiO ₂	[%]	35.5	20.1	33.2	30.8	40.7	37.5	79.43	49.02	33.72
Al ₂ O ₃	[%]	14.7	4.20	8.01	15.3	13.7	13.7	6.91	15.31	13.36
CaO	[%]	20.43	46.03	40.99	41.97	18.33	24.76	3.12	26.91	40.99
Fe ₂ O ₃	[%]	1.80	0.77	1.82	3.70	13.8	6.82	0.55	0.62	0.48
小計		72.5	71.1	84.0	91.8	86.5	82.7	90.0	91.9	88.6
Na	[%]	2.64	1.76	1.99	1.40	1.77	1.37	2.00	0.88	0.81
K	[%]	3.12	1.83	1.99	1.15	0.68	0.92	0.62	0.52	0.26
Mg	[%]	1.95	0.66	1.18	1.09	1.30	0.93	3.95	3.04	8.06
S	[%]	2.03	1.40	1.32	0.980	0.16	0.12	-	-	-
Cl	[%]	5.97	14.50	10.50	5.87	0.21	0.54	-	-	-
小計		15.7	20.1	17.0	10.5	4.1	3.9	6.6	4.4	9.1
Mn	[%]	0.079	0.100	0.047	0.174	0.144	0.090	-	-	-
Ni	[%]	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	-	-	-
Cr	[%]	0.027	0.014	0.018	0.028	0.030	0.024	-	-	-
P	[%]	0.57	0.25	0.54	0.79	0.90	1.21	-	-	-
Cu	[mg/kg]	820	790	700	2830	950	1040	-	-	-
Cd	[mg/kg]	187	174	15.6	18.9	51.8	2.0	-	-	-
Pb	[mg/kg]	3280	11500	513	1640	730	510	-	-	-
As	[mg/kg]	23.8	37.6	9.8	9.9	15.5	6.8	-	-	-
Zn	[mg/kg]	16900	14000	2770	4860	2730	1620	-	-	-
Hg	[mg/kg]	3.07	2.74	2.49	0.35	0.74	0.05	-	-	-

*1 (財)廃棄物研究財団：ウェイトイノベーション21Cプロジェクト スリムウェイト推進研究 平成3年度報告書参考資料p.1(1992)

*2 中澤克仁、片山恵一、坂村博康、安井至：紙燃焼灰の溶融化処理における環境的評価、第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.832-834(2002)

2.1.2 溶融温度の測定方法

廃棄物の溶融性を論じる場合、最も代表的な因子は溶融温度である。溶融現象は固体が液体状態になることであり、溶融温度はまさしく固体から液体、または液体から固体に変化する温度といえるが、廃棄物の場合は鉄などの単一物質と異なり明確な溶融温度を示すのが難しい。廃棄物は種々の元素、鉱物で構成されており、それらが加熱過程において化学反応を生じるためである。固体の溶融温度測定方法は対象物自身の温度を直接測定する方法と雰囲気などを間接的に測定する方法がありその方法によって 50℃以上の温度差を示す場合がある。一般的な溶融温度の測定方法を図 2-2 に表し、本論文においては可能な限り溶融温度の測定方法を示すことにする。

No.	溶融温度の測定方法	一般的な測定目的	測定原理	測定方法	標準物質	一般規格名	特徴	参考
1	燃焼ポートによる溶流度試験	試料受熱時における状態変化の把握、特に雰囲気温度に対する溶融性及溶流性	サンプルをヒータの輻射熱により約10条件の雰囲気温度で加熱し、加熱後のサンプルの状態変化を比較、評価する。	試料を充填した燃焼ポートを電気炉の恒温雰囲気内で15分間5°に傾けた状態にさらす。その後、電気炉からポートを取り出し、ポート内の試料の変化を観察、測定する。	—	—	本法はサンプルの溶融温度の把握のみでなく、温度に対する溶融後の流動状態も観察できるため、表面溶融炉内における被溶融物の現象を想定しやすい。 融点の測定方法は多数あるが、この方法は融点に加えて溶融後の流動性も観察できる。	
2	ゼーゲルコーンによる熔倒現象の利用	窯業の焼成作用に対する釜温度、釜状態の把握、窯業における焼成の管理および耐火度試験など	ゼーゲルコーンは既知の軟化点の鉱物質で作られた三角錐状の標準物質であり、立て掛けたゼーゲルコーンが輻射熱を受けてコーンが溶けて倒れる(熔倒)現象を利用して温度を把握する。	熔倒温度の異なる数種のゼーゲルコーンを水平に對し80°の角度になるように傾斜させて立て、測定雰囲気内に設置する。 コーンが熱を受け、頂点が受台上面に接触したコーンがそのコーンの溶倒温度となる。 なお溶倒の状況は昇温速度や燃料の種類、炉内雰囲気などによって変動する。	ゼーゲルコーンは 20℃～40℃ おきに熔倒温度が600℃から2000℃まである	JIS M 8801	窯業の焼成炉において、釜内の温度測定だけでは放射温度計等で測定可能であるが、陶磁器の焼成は温度よりも熱量の方が重要なため、受けた熱量に対して反応するゼーゲルコーンが用いられる。 なお、ゼーゲルコーンは焼度(焼成効果、焼成度)の把握、または耐火度を測定するもので正確な温度の測定はできない。	
3	リファサーモによる熱収縮現象の利用	窯業の焼成作用に対する釜温度、釜状態の把握、窯業における焼成の管理および耐火度試験など	リファサーモはアルミナなどのセラミック粉末を所定の形状に成形した標準物質。加熱処理すれば、昇温にもなって収縮緻密化が進行し、ついには緻密体となる。 焼成条件、熱履歴により再現性良く収縮緻密化するため、その加熱前後のサイズから熱履歴が判断できる。	リファサーモを炉内の管理したい位置にセットし、加熱処理後、室温まで冷却してから寸法をマイクロメータで測定する	—	業界規格(JFCC)	リファサーモと類似したセンサーとして、ゼーゲルコーンがあるが、斜四角錐形状をしており、先端の細い部分が溶けて曲がる溶倒現象を利用しているため、数値化できない。 これに対してリファサーモは収縮現象を利用しているので熱履歴を数値で表すことができる。	
4	るつぽによる溶融状態の観察	試料溶融時の温度把握	雰囲気温度とるつぽにいたれたサンプルの状態を比較し溶融温度を評価する。	測定例① 恒温に加熱した電気炉へ一定容量のるつぽを装填して、一定時間後に取り出す。 測定例② 常温の電気炉に一定容量のるつぽを装填して一定の昇温速度で設定温度まで加熱し設定時間後、取り出す など。	—	—	マッフル炉さえあればるつぽは入手し易いため容易に融点を測定できる。 装填したサンプルの粒度、量、時間によって融点が大きく変わる可能性があるため、あらかじめ標準を作っておく必要があると考えられる。	
5	ホットサーモカップル法	微量試料の融点測定、試料数が多いなど迅速な加熱が要求される場合などの融点測定	熱電対はそれ自体に電流を流すと発熱する。 したがって、熱電対に発熱させるための電圧を一定周期でかけ、その周期の間で熱電対の測温を行う。	熱電対に微量の試料をのせ、熱電対に一定温度で加熱していく。 加熱しながら熱電対の試料を目視で観察し、試料の状態が変化したときの熱電対温度を読みとる。	試薬を標準物質にする(NaClなど)	—	発熱体(熱電対)自体の温度を計測しながら熱電対に密着させた試料の融点を測定するためかなり正確に融点を測定できる。 また測定できる試料は微量なので純物質が混合物であれば粉碎して均質にする必要がある。 1000℃まで数秒で昇温できるためサンプル数をこなすことができる。	
6	TG-DTA	純物質または均質な微量試料の加熱時の状態変化、構造変化、熱的性質変化の把握	試料と基準物質を、重量を測定しながら同一の熱的条件で加熱すると、試料の融点時に試料温度が一定になることで溶融状態を把握できる。	基準物質、試料をDTA試料台にセットし、あらかじめ、入力した加熱速度、温度上昇パターンで加熱する。 加熱終了後、2つの試料の温度変化と重量変化よりのパターンより状態変化を判断する。	アルミナなどの試料よりも高融点試薬を基準とする	JIS K 0129 熱分析通則	重量変化とΔT変化のパターンより加熱したときの状態変化の種類がおおよそ特定できる。 試料は数mgと、微量しか測定できない。試料を増やすと温度変化、重量変化ピークがブロードとなり誤差が大きくなる。	
7	高温顕微鏡による高温状態での観察	微小物質の昇温時や高温状態における状態変化を顕微鏡観察で行う(常温～1500℃)	光学顕微鏡のステージが加熱式となっており、観察対象に温度を与えた状態で目視観察を行う。	昇温、降温、加熱速度の条件を設定した加熱ステージで加温しながら、顕微鏡で観察を行う。	—	—	目視で状態変化を観察しながら温度を読みよところはホットサーモカップルに類似。	
8	放射温度計による表面温度測定	遠方から非接触で測定する必要のある箇所、温度分布が把握ところで使用する	全ての物体はその表面から何らかの熱エネルギーを放射している。放射温度計はその熱エネルギーの量(強度または輝度)を非接触で測定し、温度換算することで物体の温度を測定。	検出器を被測定体に向ける。	—	JIS Z 8710 温度測定通則	温度分布や高温域、非接触で遅れない測定が可能であるが、溶融～溶流の変化の状態をエビデンスとして残せない(温度変化とビデオを同期させれば残せるが)。	
9	熱電対(シース熱電対)による雰囲気測定及び直接測定	①被溶融物に熱電対を接触させてそのものの融点を測定する ②被溶融物に接触させて測定しない場合、サンプルの状態を観察しながらその雰囲気温度を測定する	異なる材料の2本の金属線を接続して1つの回路(熱電対)をつくり、ふたつの接点に温度差を与えると、回路に電圧が発生するという現象がおきる。 片端を開放すれば、電位差(熱起電力)の形で検出することが可能となる。	対象物に接触、雰囲気の場合はその雰囲気に入れ、測定する。	—	JIS C 1605 シース熱電対	熱起電力が大きく特性のバラツキが小さく互換性があるが、接触させて使うため保護管の使用回数は1回きりとなり不経済。	

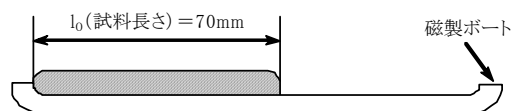
図 2-2 溶融温度の測定方法

図 2-2 の No.1 に示した磁性ボートによる溶流度試験方法の詳細は下記に示す方法である。

溶流度試験方法

(1) 試料の充填方法

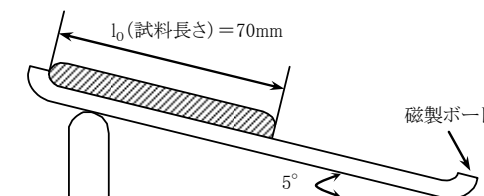
右図のように試料を磁製ボート
(船型形状、約 10ml、
W20mm×L150mm×H12mm) に
長さ 70mm で充填する。



磁性ボートへの試料装入方法

(2) 電気炉内での試料の置き方

試料を充填した磁製ボートは、右図のように充填部が上になるように 5°傾けて電気炉内に静置する。



電気炉での磁性ボートの置き方

(3) 温度設定

試料を充填した磁製ボートはあらかじめ所定の温度に保持した電気炉に静置し速やかに扉を閉じ、電気炉を所定の温度に保持する。

(4) 保持時間

磁製ボートは、電気炉内に 15 分間保持した後取り出し、室温にて冷却する。

(5) 溶流性の評価

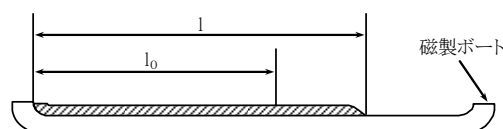
電気炉より取り出した磁製ボートは、未熔融または熔融初期状態、熔融直後固化状態、あるいは溶岩流状固化状態のいずれかになっている。

右図に示すように、溶流性は溶流固化長さ l 、初期試料充填長さ l_0 から次式で定義し、これを溶流度 (M 値) とする。

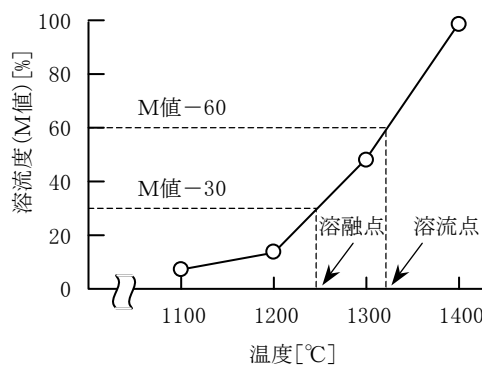
$$\text{溶流度 (M 値)} = (l - l_0) / l_0 \times 100$$

右図に示したように M 値 30、60 の温度をそれぞれ熔融点温度、溶流点温度とする。

熔融運転時は、炉内温度を溶流点温度以上に設定すると安定的な熔融処理運転が期待できる。



所定温度保持後の磁性ボート



熔融点・溶流点の定義

2.1.3 廃棄物灰分の構成成分が溶融処理性に与える影響に関するこれまでの研究

廃棄物灰分を構成する元素が溶融温度に与える影響を調べた研究は塩基度 (CaO/SiO_2) 指標を中心に行われている。それらは CaO 、 SiO_2 が主成分で、 Al_2O_3 などを含んでその他成分とし、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ もしくは $\text{SiO}_2\text{-CaO-Others}$ の三角図上で CaO/SiO_2 の変化が溶融温度にどのように影響を及ぼしているかを研究している。

阿部らは下水汚泥を試料に平均組成から CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O の含有割合を単独に変化させ図 2-2、No.1 の溶流度を測定するという方法で調査している⁷⁾。その結果の一例を図 2-3、2-4 に示すが、 $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ で表した塩基度指標において「同一塩基度であってもその成分構成が異なると融点、流動性は異なる。下水汚泥の塩基度を指標とした融点や流動性の一元的な表現は下水汚泥が多成分系であるため難しい。」としている。

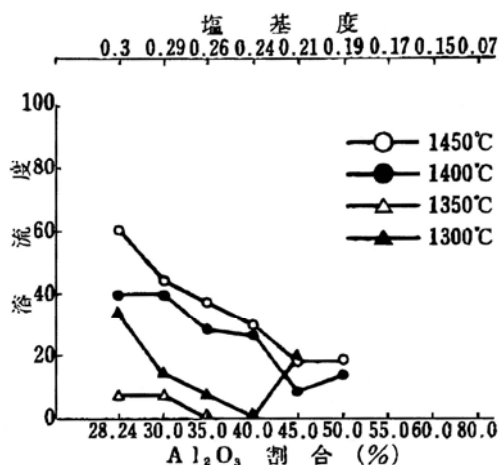


図 2-3 塩基度と溶流度
(Al_2O_3 割合変化)

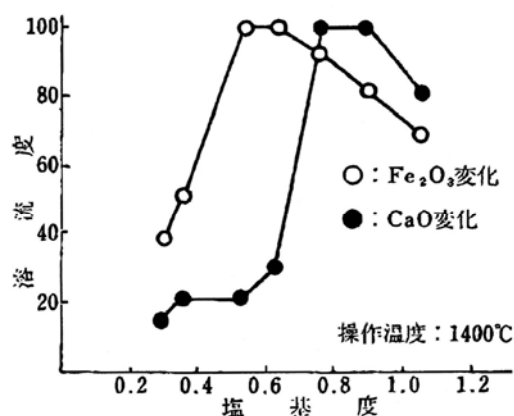
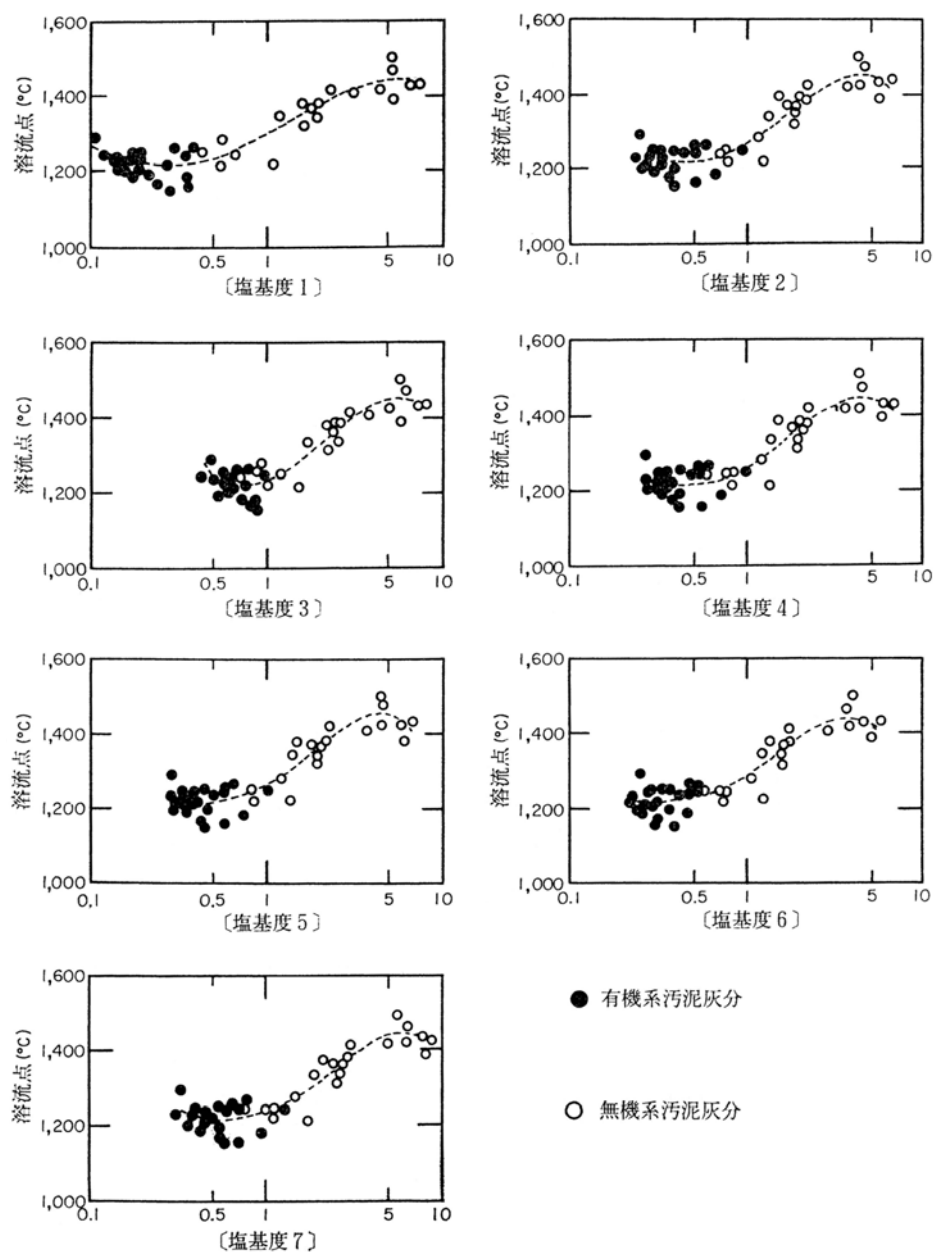


図 2-4 塩基度と溶流度
(Fe_2O_3 、 CaO 割合変化)

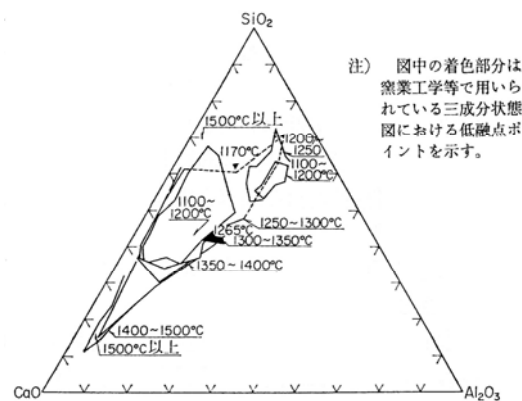
村上らは有機系脱水汚泥 24、無機系脱水汚泥 22 の合計 46 試料について図 2-2、No.2 のゼーゲル錐をつくり軟化点、融点、溶流点を測定している⁸⁾。その評価において CaO/SiO_2 以外に $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ など合計 7 種類の塩基度を横軸にして溶流点との関係を求めているが、いずれの定義による塩基度の場合も塩基度約 0.2~0.7 で溶流点温度は最低となり差がないため、下水汚泥溶融の指標として用いる塩基度は最も簡便な CaO/SiO_2 で妥当としている。その例を図 2-5 に引用する。また溶融操作における指標として塩基度のみでは不十分として $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ の状態図を利用・検討し (図 2-6)、 CaO/SiO_2 の値が 1 付近で $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ が 85% 程度の部分と CaO/SiO_2 の値が 0.2~0.4 付近で $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ が 75% 程度の部分に溶流点が低くなる部分があると解析している。本報告において村上らは「しかし溶融システムの操作に用いる簡明でより効率的な指標の提示という要求に対しては未だ目的を果たしていない」としている。



- [塩基度 1] CaO/SiO_2
 [塩基度 2] $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$
 [塩基度 3] $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$
 [塩基度 4] $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$
 [塩基度 5] $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$
 [塩基度 6] $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$
 [塩基度 7] $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$

*1 村上忠弘、石田貴、鈴木和美、角田幸二、笹部薫：汚泥溶融に係る指針の検討、下水道協会誌、Vol.25、No.300、p.32 (1989) から引用

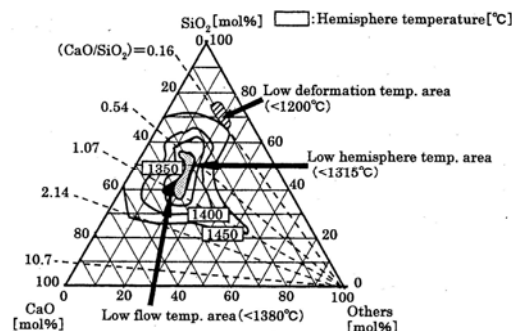
図 2-5 各種塩基度と溶流点との関係



* 村上忠弘、石田貴、鈴木和美、角田幸二、笹部薫：汚泥溶融に係る指針の検討、下水道協会誌、Vol.25、No.300、p.32 (1989)から引用

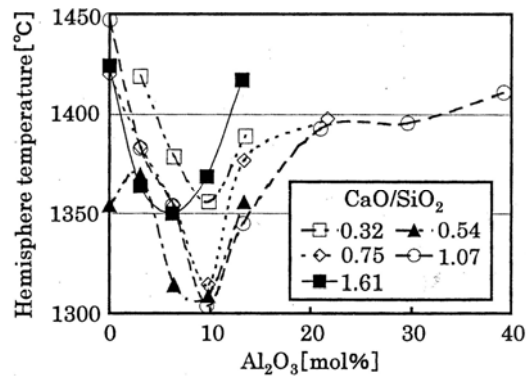
図 2-6 下水汚泥の溶流点の三成分状態図

吉野ら⁹⁾は焼却灰主成分が溶融特性とスラグ品質に及ぼす影響を実験的に調査している。その中で試薬を調合して 6 成分 (SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 P_2O_5) の人工灰の塩基度 (CaO/SiO_2) を変えて作り、その溶融温度をマイクロヒーティング法で測定している。その結果を SiO_2 、 CaO 、その他 (Others) を頂点とする三角図上で評価しており、低融点ゾーンが塩基度 0.57~1.07、Others 15~20mol% の範囲にあることを示している (図 2-7)。また横軸を Al_2O_3 含有割合、縦軸を溶融温度として CaO/SiO_2 をパラメータとした図 (図 2-8) より、 Al_2O_3 含有割合が 10% 付近で溶融温度が低くなることを示している。まとめの中でも「溶融温度の低下・改善操作や閉塞現象改善を検討する際には、塩基度だけでなく Al_2O_3 の変動も指標として取り入れるのが望ましい。」と主張し、将来的な検討課題として「今回の実験では都市ごみ系の焼却灰を念頭に主成分 (SiO_2 - CaO - Al_2O_3) にその他の成分 (Fe_2O_3 - Na_2O - P_2O_5) を加えて実験試料としたが、例えば下水汚泥系の焼却灰では P_2O_5 の比率は都市ごみ系に比べて格段に高い。また少量で溶融点の低下に効果を発揮するとされている Fe_2O_3 については核形成剤として働くと指摘されている。したがって主成分以外の成分についても今後検討が必要である。」と述べている。



* 吉野敦志、桃井清至、小松俊哉：焼却灰主灰の変動が溶融特性とスラグ品質に及ぼす影響、第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.588-590(1999) から引用

図 2-7 Melting characteristic temperatures of artificial ashes shown by ternary diagram of SiO_2 - CaO -Others system



* 吉野敦志、桃井清至、小松俊哉：焼却灰主灰の変動が熔融特性とスラグ品質に及ぼす影響、第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.588-590(1999) から引用

図 2-8 Relation between Al_2O_3 ratio and hemisphere temperature
 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ system

福井ら¹⁰⁾は、原子力施設において発生する雑固体廃棄物をプラズマ熔融処理し安定した品質の熔融固化体を製作するためには熔融スラグの流動性を向上させる必要があるとして、各種の状態図、粘性データを調べFeOの影響に注目している。その中で四成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 FeO に関する状態図から Al_2O_3 を横軸、 $(\text{CaO} + \text{FeO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の塩基度を縦軸に1200、1300、1400℃の熔融温度を示すFeOの範囲を求めており(図2-9、2-10、2-11)、FeOの増加に伴って当該温度で熔融する範囲が拡大するとしている。粘性に関しても横軸を上記で示した塩基度、縦軸を粘度とした図にある Al_2O_3 濃度と熔融温度においてFeO濃度を変化させたときの粘度の変化を表している(図2-12、2-13)。FeO濃度が高くなるにつれて粘性が大幅に低下し、また Al_2O_3 、 CaO 、 FeO 濃度にかかわらず塩基度0.5以上であれば1300℃で100poise以下、塩基度0.6以上であれば1200℃で100poise以下となる傾向が確認されたとしている。塩基度を熔融温度の指標のみならず粘性の指標として、つまり熔融スラグの粘性は酸性および両性酸化物に対する塩基性酸化物の比として評価することが可能としている。

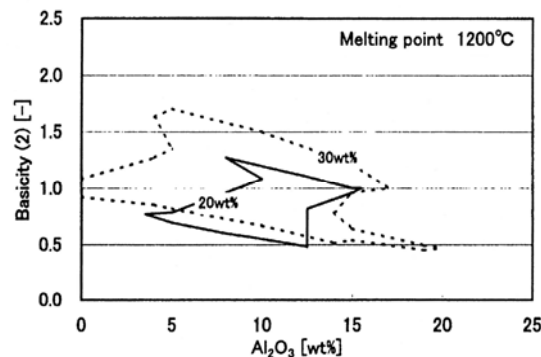
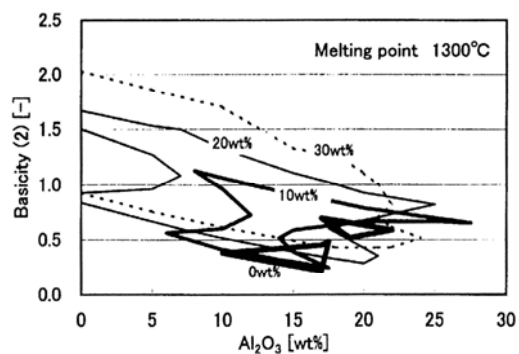
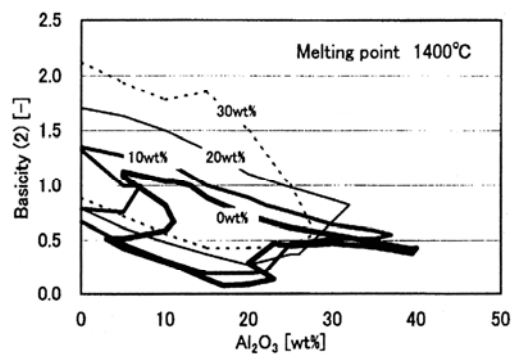


図 2-9 Relationship between concentration of FeO and meltable area of
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-SiO}_2$ slag at 1200℃
 $\text{Basicity (2)} = (\text{CaO} + \text{FeO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$



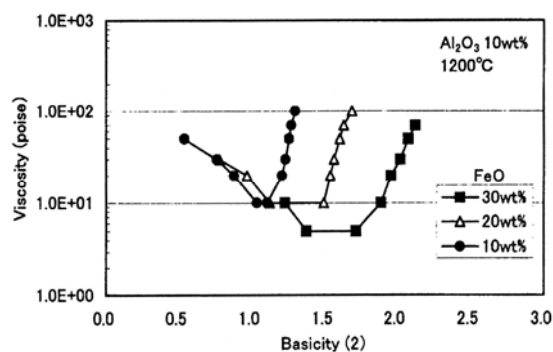
☒ 2-10 Relationship between concentration of FeO and meltable area of Al₂O₃-CaO-FeO-SiO₂ slag at 1300°C

$$\text{Basicity (2)} = (\text{CaO} + \text{FeO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$



☒ 2-11 Relationship between concentration of FeO and meltable area of Al₂O₃-CaO-FeO-SiO₂ slag at 1400°C

$$\text{Basicity (2)} = (\text{CaO} + \text{FeO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$



☒ 2-12 Relationship between concentration of FeO and viscosity of molten slag at 1200°C (Al₂O₃ 10wt%)

$$\text{Basicity (2)} = (\text{CaO} + \text{FeO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

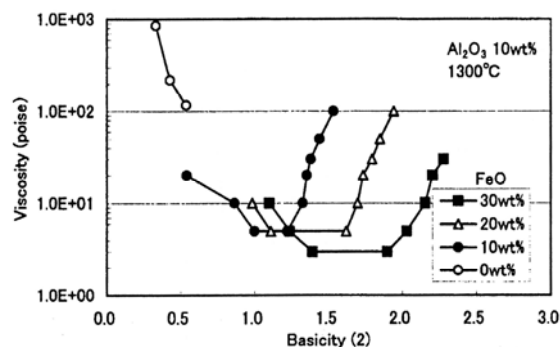
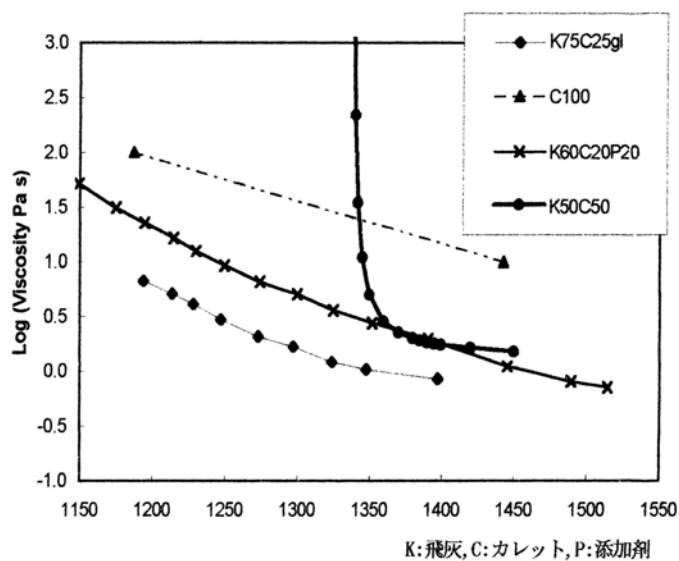


図 2-13 Relationship between concentration of FeO and viscosity of molten slag at 1300°C
(Al₂O₃ 10wt%)
Basicity (2) = (CaO + FeO) / (SiO₂ + Al₂O₃)

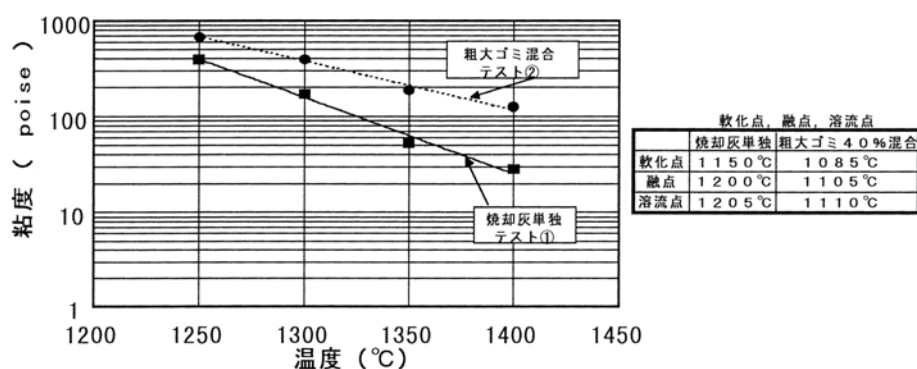
廃棄物溶融スラグの粘性を測定した報告は測定の難しさや再現性の点から非常に少ない。三宅ら¹¹⁾は電気加熱付電気抵抗式溶融炉で飛灰を溶融する際、立ち上げ時炉内に充填していたガラスカレットが処理対象物である飛灰+ガラスカレットに置き換わる際、急激に粘度が上昇しスラグ排出用のサイフォン部で閉塞を生じたため、数種の代替物について粘度を測定している（図 2-14）。図から温度との相関において粘性が急激に変化する材料があることを示しており、粘性評価の重要性がうかがえる。

鉄山ら¹²⁾はロータリーキルン式溶融炉で焼却残渣、焼却残渣+粗大ごみ破碎残渣を溶融処理する実証実験の解析において、キルン内を流下するスラグの性質を把握するため粘性を測定しており（図 2-15）、粗大ごみ破碎残渣が混合された場合、その中のガラス成分（SiO₂）によって融点は下がるが粘性は上がるとして処理物の性状が溶融処理性に影響を及ぼすと述べている。



* 三宅英雄、刈谷直樹、武庫仁、吉田健治、熊谷光、江口毅：飛灰の溶融固型化施設の実機運転について、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.638-641(1997) から引用

図 2-14 飛灰とカレット混合時の粘度



* 鉄山一州、阿川隆一、岩田昇、黒豆伸一、小沢昭治、平山直道：スラグ排出型ロータリーキルンによる焼却灰と飛灰等の混合溶融処理、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.657-660(1997) から引用

図 2-15 スラグ粘度

2.1.4 まとめ

廃棄物灰分の溶融処理性に与える影響に関する今までの研究内容を以下にまとめる。

- (1) 廃棄物灰分の構成は廃棄物種によらず主成分は岩石と同様 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO Fe_2O_3 の四成分であり、それに Na、K、Mg などのアルカリ、アルカリ土類金属と Cd、Pb、As、Zn などの微量成分とで構成されている。
- (2) CaO/SiO_2 の値で 1 付近に低溶融温度と低粘性域が存在するといえるが、他の成分の影響が大きく CaO/SiO_2 塩基度指標のみではそれらを表現できない。また他の塩基度指標でも同様である。
- (3) 塩基度指標を補完する観点で SiO_2 - CaO - Al_2O_3 もしくは SiO_2 - CaO -Others の三角図上での溶融温度評価が試みられているが、第三成分 (Al_2O_3 もしくは Others) の影響を表現しづらい。
- (4) 溶融処理性に対しては CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 以外に FeO の影響が重要である。
- (5) Na、K、P などの溶融処理性に対する影響把握は今後の課題である。
- (6) 廃棄物灰分の粘性に関する測定例は少ない。

これらの研究結果は、主要な成分が四成分以上である廃棄物灰分の溶融処理性を三成分もしくは二成分で表現することの難しさで共通しており、ここから第3章でまとめた SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 FeO に関する四成分平衡状態図の研究につながる。

2.2 溶融炉内からの飛散に関する研究

溶融処理の究極の目的が廃棄物中に含まれる微量有害元素を分離するということであり、その過程でダイオキシン等を分解し、結果として微量有害元素（集まれば有用金属資源）の少ないスラグを排出するといふのであるならば、飛散による本来スラグに移行すべき成分の溶融飛灰への移行を防止すべきである。

都市ごみの焼却炉はストーカ炉と流動式焼却炉との2種類であるが、廃棄物溶融炉は加熱方式などで多くの種類があり、その型式によって飛散に対する対応方法が異なる。それゆえ本項ではまず各種廃棄物溶融炉の構造・特徴を概説し、その後廃棄物溶融炉における飛散に関する研究事例を紹介する。

2.2.1 各種廃棄物溶融炉の構造と特徴

図 2-16 に廃棄物溶融炉の分類を示す。溶融処理には 1300℃以上の温度が必要であるため溶融形式をまずその加熱源で分類できる。図 2-16 に示したように加熱源としてコークス、廃棄物自身の可燃物（純酸素付加）、電気、灯油や都市ガスなどの液体・気体燃料、がある。またそれぞれの溶融形式においても加熱方法や構造からの違いで 19 種に分類される。代表的な溶融炉の特徴は次のとおりである。

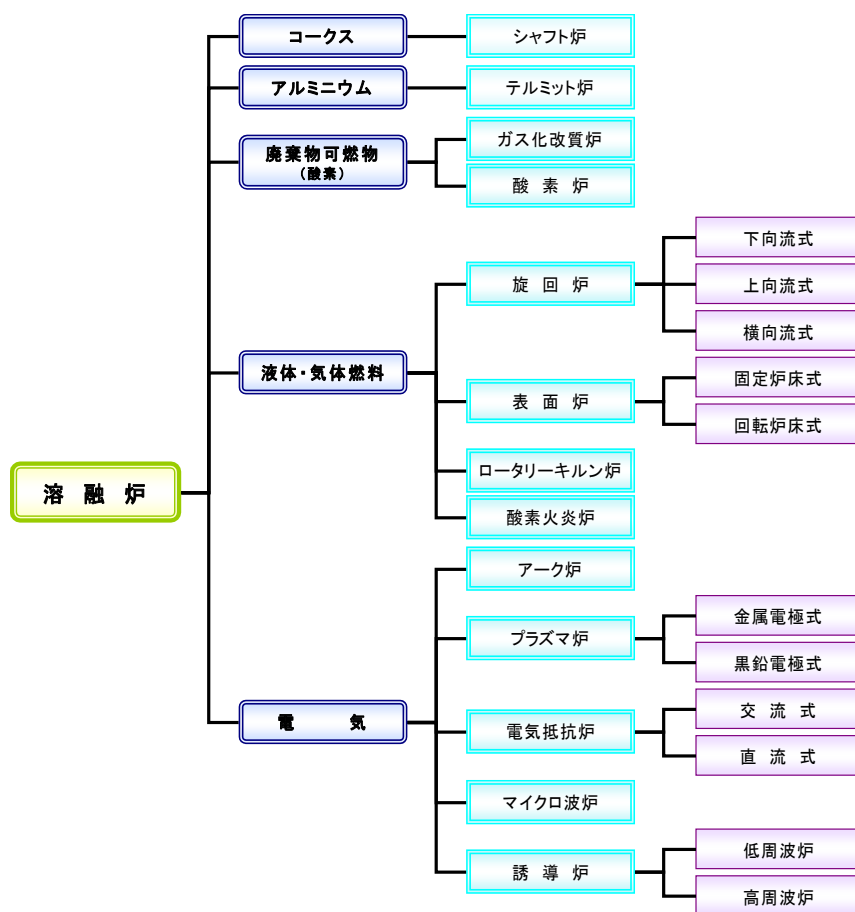


図 2-16 廃棄物溶融炉の分類

(1) コークスベット炉（シャフト炉）

構造図を図 2-17 に示す。鉄鉱石を溶かして鉄を得る高炉が基本であり、コークス、石灰石、と鉄鉱石の替わりに廃棄物を投入する。炉下部の羽口から酸素富化した空気を高圧で吹き込みコークスを燃焼させ、その燃焼熱でゴミ中の可燃物を熱分解させる。熱分解したガスは炉上部から二次燃焼室に導かれ、そこで燃焼を完結する。ゴミの灰分は赤熱したコークスに直接触れて溶融し炉底に溜められ、間歇的にあけられる出湯口から外部に排出される。構造的な面から、

- ① 燃焼・熱分解ガスが炉底から炉頂まで抜ける流路が必要なため投入できる廃棄物は塊状、もしくは疎であること
 - ② 大型物の制限は少ない
 - ③ 粉体状のものは飛散しやすく、多すぎるとガスの流路を塞ぐため棚吊現象を生じ運転が不安定になる
 - ④ 焼却灰や飛灰をそのままの形では投入できない
 - ⑤ 溶融熱源はコークスの燃焼熱であり廃棄物の保有熱は溶融に使えない、従って自然溶融は達成できない
 - ⑥ 炉内に多くの廃棄物が存在するため緊急時の対応が複雑になる
 - ⑦ 溶融スラグの出滓に手間がかかる
- という特徴がある。

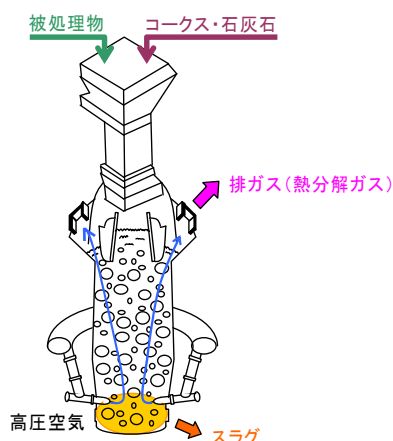


図 2-17 コークス炉構造図

(2) 電気炉

電気炉はその加熱方法で 5 種類があるが、加熱の方法が異なっても目的は溶融池をつくりその中に廃棄物を入れ伝導熱で溶融するということである。その構造を図 2-18 に示す。その特徴は以下のとおりである。

- ① 可燃物は投入できない、溶融炉内に燃焼機能がないため可燃物が入ると熱分解ガスが発生し炉圧変動や異常燃焼を引き起こす。
- ② 水分の多い処理物は投入できない。溶融池に処理物が沈むとき水蒸気爆発を起こす可能性がある。
- ③ かさ比重の小さい焼却飛灰などは溶融池に浮かんで沈みにくいためショートパスしやすい。

- ④ 出滓口の水冷が難しいため耐火物を定期的に補修しなければならない。
- ⑤ 溶融池のなかで金属が比重分離するためその排出機構が必要になる。

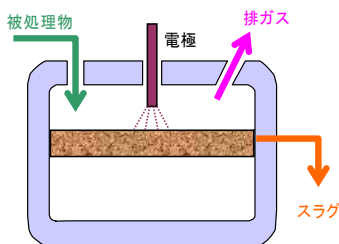


図 2-18 電気炉構造図

(3) 旋回溶融炉

旋回溶融炉の構造を図 2-19 に示す。

旋回溶融炉の溶融原理は、廃棄物を粉体にして炉内に吹き込み旋回させ、炉壁で付着・溶融させることである。したがって次のような事柄が必要になってくる。

- ① 粉体以外の廃棄物は粉碎しなければならない。
- ② 水分を含む廃棄物を直接吹込むことはできないため乾燥操作が必要になる。
- ③ 溶融炉内はサイクロンになるため粒径によって炉壁に接触できずスルーパスするものがあること。
- ④ 炉壁で溶融するため炉壁耐火物の溶損防止対策が必要。

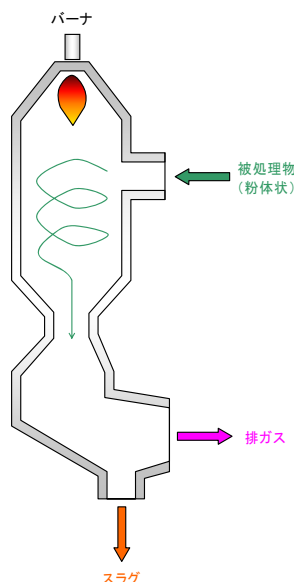


図 2-19 旋回溶融炉構造図

(4) ロータリーキルン炉

ロータリーキルン式溶融炉は、産業廃棄物の焼却処理やセメント焼成によく使われる焼却炉の運転温度を 1300℃まで上げて通常焼却灰で排出される残渣を溶融スラグ化するものであり、その構造を図 2-20 に示す。機構的に、

- ① 炉内で燃焼できるため可燃物を含む廃棄物を投入できること
- ② 形状の制限が少ないこと
- ③ 溶融は回転する炉壁上で行われるため溶損が大きく保護のためには外部からの冷却水散布が必要
- ④ 転動しているため炉内で廃棄物の動きが大きい
- ⑤ シール性確保が必要
- ⑥ 開口部が大きいため輻射損失熱が大きくなることが特徴である。

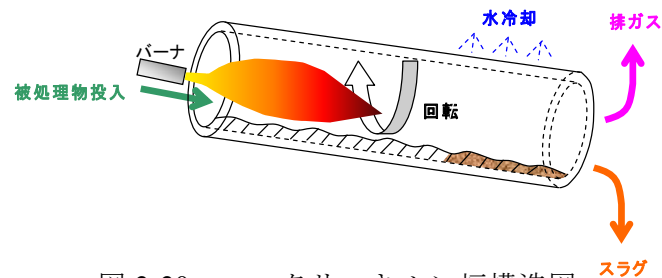


図 2-20 ロータリーキルン炉構造図

(5) 回転式表面溶融炉

構造を図 2-21 に示す。回転式表面溶融炉は緩速回転する外筒と固定されている内筒との間の空間（供給筒）に廃棄物を投入し、内筒下部の供給羽根で炉内の溶融面に全周から均等に供給する方式の溶融炉である。その特徴は、

- ① 溶融面を滑らすような供給であるため粉体でも投入できる
- ② 燃焼熱で加熱する方式であるので可燃性の廃棄物も投入できる
- ③ 湿物も投入処理可能
- ④ 開口部が小さいため輻射損失熱が少ない
- ⑤ 廃棄物の保有熱を加熱源として利用し補助燃料が不用になる自燃溶融が可能である。

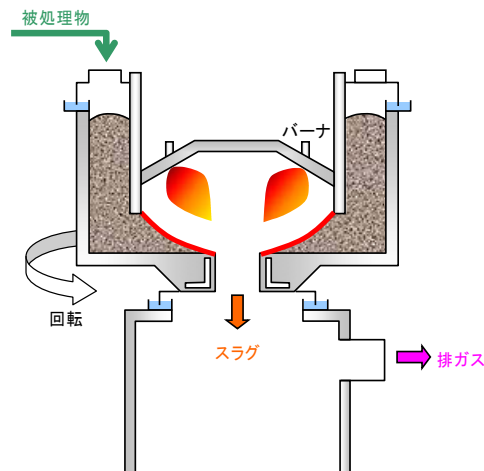


図 2-21 回転式表面溶融炉構造図

代表的な溶融炉の特徴を記述したが、飛散というキーワードで整理すると、構造上飛散現象の生じやすい溶融炉形式は旋回式溶融炉、コークス炉、ロータリーキルン炉といえ、電気炉、表面溶融炉は炉内への廃棄物の供給方法と炉内排ガスの流れに飛散の程度が左右されると考えられる。

2.2.2 溶融炉内からの飛散に関するこれまでの研究

溶融炉からの飛散に関する研究は今までほとんど実施されていない。溶融炉から排出される固形物は溶融スラグ、溶融飛灰が大部分で、溶融メタルが炉形式により少量排出される。溶融処理の目的が減容・減量化であったため溶融スラグの性状・品質、有効利用方法などが注目、研究され、溶融飛灰は『スラグ以外のもの』として単に埋立処分場に持っていかれるのみであった。飛散物は揮散物と共に捕集され溶融飛灰として扱われるため、飛散の程度はスラグ化率（処理対象物中の灰分を 100%としたときのスラグ発生割合）と溶融飛灰中の Si 等高沸点物質の含有割合でみることができる。すなわちスラグ化率が小さく溶融飛灰中の Si 等高沸点物質の含有割合が大きければ相対的に飛散物が多いと判断できる。これに関しては上野によるコークスベット炉で焼却残渣を主体とした廃棄物进行处理した場合、スラグ化率 72%、溶融飛灰中の SiO_2 1.2%、 Al_2O_3 1%という報告がある¹³⁾。

また都市ごみ焼却灰をプラズマ実証実験装置で溶融した場合、スラグ化率が 82.5～84.4%であったとの報告を石田ら¹⁴⁾が行っており、深田ら¹⁵⁾はコークベット炉を使って都市ごみ焼却残渣の溶融実験を行った際、スラグ化率は 76～80%であったとしている。

東京都の古角¹⁶⁾は、主導した飛灰・焼却灰混合溶融処理技術の開発で各種の溶融炉形式におけるスラグ化率、溶融飛灰発生率、溶融飛灰中の SiO_2 濃度をまとめており、その中で「本試験で得られた溶融飛灰中の SiO_2 濃度は全般に高く、資源化に際しての不用成分であることからより削減が望まれる。」とまとめており、飛散防止の重要性を指摘している。

2.2.3 まとめ

溶融炉室からの飛散に関する研究事例はほとんどない。先述したように廃棄物処理における溶融処理の位置づけが微量有害元素の分離であるとするならば溶融炉室からの飛散防止は非常に重要な課題であるため、本論第 4 章の目的としている。

2.3 溶融処理における鉛の挙動に関する研究

溶融処理における鉛の挙動に関しては、ガラス固化体であるスラグにできるだけ移行させ『封じ込める』という考え方と、溶融過程においてスラグに封じ込められる前に可能な限り分離させるという考え方がある。前者はガラスの持つ安定性に期待し、廃棄物中の鉛がいずれの形にせよ環境に排出されるならばより安全なスラグに封じ込めるほうがよいということである。しかしながら安全性の指標であるスラグからの鉛の溶出基準が厳しくなったこと、資源循環という観点からの鉛などの集合体である溶融飛灰の山元還元処理が実施され始めたこと、などから、可能な限り鉛を分離させる考え方が主流になってきている。

廃棄物からの鉛の動きを移動とした場合、それは揮散移動、飛散移動、スラグへの移動、スラグからの溶出移動の4つであり、そのうち揮散移動、スラグへの移動に影響を与える因子は、

- 1) 廃棄物中の鉛の濃度とその形態
- 2) 鉛と反応する元素、特に塩素の含有量
- 3) 溶融室の温度とその雰囲気およびその雰囲気の作り方
- 4) スラグを構成する主成分、ひいてはスラグの粘性
- 5) 溶融スラグの温度と滞留時間、スラグ内での移動現象
- 6) 溶融スラグの溶流・排出時の厚さ

などが考えられる。

飛散移動に関しては実際の溶融操作が重要となりあまり議論にならないが、実務上では廃棄物の過剰投入による未溶融物の流出防止が重要である。鉛の挙動を溶融処理時の非処理物の形の変化として分類すると、

- a) 燃焼または昇温段階
- b) スラグ化を行っている段階
- c) スラグ化が終了し炉外への排出までの段階
- d) 炉外に排出され冷却された段階

に分けることができる。この中では b)、c)の段階が最も重要であり、その主たる影響因子が上段の 3)～5)と考えられる。

2.3.1 溶融処理における鉛の挙動に関するこれまでの研究

溶融室の温度と雰囲気が鉛の挙動に与える影響に関する研究は、1995～1997 年にかけて東京都清掃局の指導のもとで行われた飛灰・焼却灰混合溶融処理技術の開発の中で多く行われている。

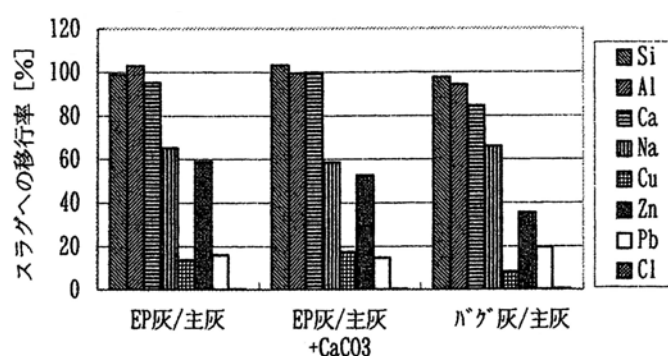
長田ら¹⁷⁾はコークス炉内におけるコークスによる強還元雰囲気下での鉛の挙動を熱力学的なシミュレーション解析と実証試験とで検証している。解析結果は酸素分圧 10^{-3} atm 以下の還元性雰囲気下では鉛濃度が 100ppm 以下となり、これより酸化性雰囲気が強くなると鉛濃度が上昇することを示し、実証試験条件（酸素分圧 10^{-3} atm、溶融温度 1750℃）での解析結果である約 60ppm と実測データとはほぼ近似し、解析手法の妥当性が確認されたとしている。

阿部ら¹⁸⁾は湿物状態の焼却残渣（焼却灰＋飛灰）を回転式表面溶融炉の実験施設

を用いて鉛の挙動に対する雰囲気の影響を調査しており、その結果還元性雰囲気下（熔融室での燃料燃焼用空気の空気比約 0.9）でのスラグ中鉛濃度が酸化性雰囲気下（空気比約 1.1）のそれよりも小さく、かつガスバーナを使用して還元性雰囲気にした方が灯油バーナを使用しての還元性雰囲気よりスラグ中鉛濃度が約 20%程度低いことを示し、熔融雰囲気の作り方も鉛の挙動に影響しているとしている。上林ら¹⁹⁾はさらに都市ガスを燃料として実証実験プラントで還元性雰囲気の効果を確かめており、還元度合いが強いほど鉛の揮散が促進されスラグ中の鉛濃度が低減されるとしている。

明石ら²⁰⁾は、電気抵抗式熔融炉による実証実験の過程では焼却残渣は熔融雰囲気による重金属のスラグとメタル間の分配率が重要とし、ルツボ試験において酸化雰囲気、還元雰囲気と還元雰囲気にカーボンを添加した還元雰囲気をつくり 1500℃での熔融実験を行っている。その結果、鉛のメタルへの分配率は酸化雰囲気の場合ほぼゼロであるのに対し、還元雰囲気+カーボンの場合約 60%となっており、メタルへの移行が鉛の挙動に重要であるとしている。

仙波ら²¹⁾は焼却灰を供試試料として石英管反応装置（電気炉で石英管ごと 1500℃まで加温できるようにした装置）に入れ、端末から N₂、CO、CO₂ 混合ガスを流すことによって雰囲気調整を調整し、そのときの各成分のスラグ、ダスト、ガスへの移行率を求めている。その実験で酸素分圧が小さいほど重金属の揮発を促進するという効果を確認しているが、その評価の中で塩基度および塩素含有量と各成分移行率との関係に触れており、E.P.灰+主灰（Cl：2.5%）、バグ灰+主灰（Cl：4.6%）の 2 サンプルに対して塩基度、塩素含有量はそれぞれ 1.8 倍、1.7 倍になっているが鉛のスラグへの移行率は大きくなく（図 2-22）、この実験条件の範囲で主灰と飛灰を混合して熔融する場合、大きな影響はないとしている。



* 仙波範明、保田静生、西川進、川見佳正、古角雅行：焼却灰・飛灰の熔融処理における重金属及び塩類の挙動、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.464-466(1996) から引用

図 2-22 塩基度、塩素含有量とスラグへの移行率の関係

戸村ら²²⁾はプラズマ式電気炉の実証炉において焼却灰と飛灰の混合率、炉内雰囲気、熔融温度が熔融生成物に与える影響を調査している。その結果、Pb 含有量と溶出量との相関は認められないが、熔融温度に関して熔融温度が高い方が Pb 溶出量が大きくなる傾向にあるとしている。

井元ら²³⁾は小型の高周波熔融炉を使って飛灰の熔融実験を行っており、酸化性雰

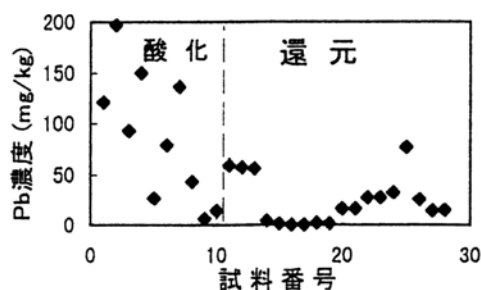
囲気下で滞留時間を2時間まで変えてスラグをサンプリングし鉛濃度を測定している。当初 440mg/kg であった鉛濃度は2時間後 10mg/kg 前後までに減少しており、滞留時間の影響があるとしている。

飛灰・焼却灰混合溶融処理技術の開発を主導した東京都の古角は全般から鉛の挙動に関しては溶融室雰囲気の影響が大きいとして、第7回廃棄物学会研究発表会¹⁶⁾で「溶融炉出口の酸素分圧とスラグ組成との関係は表2-4に示すように顕著であり、酸素分圧の低下がスラグ中Pb、Znの濃度抑制の主要な因子であることを示す。」と報告し、第8回廃棄物学会研究発表会²⁴⁾では図2-23を示している。しかし雰囲気のみではなく「唯一の例外は高周波炉の結果であり、このことは溶融炉内の温度・酸素分圧以外にもスラグ組成の制御因子が存在することを意味する。」として滞留時間やスラグ層内での反応などの影響を示唆している。

表 2-4 溶融試験結果の概要

			コークスベッド			高周波		表面	アーク	プラズマ		
			主灰	飛灰15% 混合	飛灰30% 混合	飛灰25% 混合	飛灰	飛灰	飛灰30% 混合	飛灰30% 混合	飛灰	
スラグ化率			%	93	89	87	94	89	81	73	79	77
ス ラ グ	Pb	濃度	mg/kg	71	65	63	5	40	570	110	600	460
		スラグ化率	%	4.3	5.7	5.6	0.3	3.4	30	8.2	20	14
		溶出値	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Zn	濃度	mg/kg	600	930	670	3500	4200	3600	1400	6100	11000
		スラグ化率	%	20	24	18	19	48	34	18	33	68
		溶出値	mg/L	—	—	—	—	—	—	N.D.	N.D.	N.D.
溶融飛灰発生率			%	1.4	4.5	5.6	2.0	1.3	6.5	8.6	4.5	17
溶 融 飛 灰 組 成	Pb	%	7.8	5.7	5.1	4.8	4.0	2.8	1.3	2.7	1.2	
	Zn	%	8.6	8.3	5.6	4.5	13	1.6	4.7	2.3	1.7	
	Cl	%	19	28	25	22	33	28	41	23	32	
	SiO ₂	%	10	3.9	5.0	0.15	0.27	2.9	2.8	2.3	1.0	
排 ガ ス 組 成 等	O ₂	%	0.2	0.6	0.6	20	20	6.0	20	20	20	
	HCl (O ₂ 12%ppm)			8	270	500	520	270	4200	650	240	550
	Clガス化率		%	2.9	2.8	5.1	2.5	3.8	44	15	40	54
	NO ₂ (O ₂ 12%ppm)			12	9	8	N.D.	21	86	14	1100	750

* 古角雅行：飛灰・焼却灰混合溶融処理技術の開発、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.413-415(1996) から引用



* 古角雅行：灰溶融技術開発の現状と残された課題、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.680-682(1997) から引用

図 2-23 炉内雰囲気とスラグの Pb 濃度

鉛の挙動において温度や雰囲気の影響以外に塩素の存在も重要である。菊池ら²⁵⁾は空気雰囲気プラズマ熔融炉において飛灰と焼却灰との混合熔融処理の最適化を検討し、その中でスラグ中の鉛含有量が原料灰中の塩素濃度に影響される、すなわち原料灰中の塩素濃度が高くなるとスラグ中の鉛含有濃度が低下するということを実験的に確かめている。また一旦スラグ中に含有された鉛を揮散させることの難しさも示しており、それは原料灰の加熱時間を長くしても加熱初期に鉛含有量が低下した後は時間と共に下がっていかなかったことと、別の実験でスラグを再加熱しても含有量に変化しなかったことに顕れているとしている。

義家ら²⁶⁾は灰の組成が重金属の揮散に影響を与えるとして実験的に検証している。RDF 焼却灰とシュレッダーダストの焼却灰を試料に還元雰囲気条件 ($98\%N_2 + 2\%O_2$) と酸化雰囲気条件 ($90\%N_2 + 10\%O_2$) で $800 \sim 1500^\circ C$ の温度範囲で加熱し元素ごとの残存割合を調べ、シュレッダーダスト焼却灰は酸化雰囲気に比べ還元雰囲気下で重金属の揮散割合が大きい。RDF 焼却灰の場合はあまり変わらなかったとし、灰の組成が重金属揮散に影響を与えていると結論づけている。

柴田ら²⁷⁾は電気炉内での熔融処理においてはスラグと気相との間に熔融塩層が存在するとして、重金属の重要な挙動因子を熔融塩とスラグ間の重金属分配値 ($L_M = (\text{mass}\%M) \text{ salt} / (\text{mass}\%M) \text{ slag}$, $M = \text{Pb}, \text{Zn}$) と定義し、密封系と開放系で実験、測定している。密封系実験において長時間保持により両層中の重金属濃度は一定となるが、分配値はより短時間で一定となったため、Pb、Zn などの重金属は一定の分配率を保ちつつ気相へ揮散しているとしている。開放系の実験においては分配率が密閉系に比べて 1 桁から 2 桁ほど小さくなっており、これはスラグ中の Pb、Zn の物質移動が非常に遅いためと考えられ、一旦スラグに完全に溶解するとなかなか熔融塩層を通じて気相に移動しない、すなわちスラグ中の鉛濃度が下がらないことを示唆しているとしている。

2.3.2 まとめ

これらの研究事例をまとめると以下の事柄がいえ。

- ① 熔融室の雰囲気を還元にすると廃棄物からの鉛の揮散が促進される。
- ② 熔融室の温度が高いほど鉛の揮散が促進されるが一旦スラグ中に取り込まれるとスラグ中鉛濃度はあまり下がらない。
- ③ 廃棄物中の塩素濃度が高いと鉛の揮散が促進される。
- ④ 鉛揮散に対しスラグを構成する主成分の影響がある。
- ⑤ 鉛の移動を微視的に見た場合、スラグ-熔融塩-気相間の移動現象が重要である。

これらの研究事例は廃棄物からの鉛揮散にかかわる種々の影響因子をそれぞれ評価した結果であり、実際の熔融処理においては操炉上の多くの制限の中で可能な限りの揮散・分離を図っていかなければならない。今までの研究で鉛の揮散に最も効果のある影響因子は熔融室の雰囲気を還元雰囲気にするということと考えられるが、ガス・液体燃料を加熱源とする熔融炉において強還元雰囲気を得ようとする、投入した燃料の一部を熔融室外で燃焼させる必要が生じ経済的ではない。熔融室の雰囲気が 5%前後の低酸素雰囲気であると操炉性、経済性が損なわれない。したがって廃棄物か

らの鉛の揮散・分離に関して実用的な面から低酸素雰囲気下での鉛の挙動を把握することが重要と考えられ、第 5 章の目的とした。

2.4 溶融スラグからの鉛の溶出に関する研究

廃棄物からの構成成分の溶出、特に有害元素の溶出はその廃棄物が環境に悪影響を及ぼすかどうかの判定において重要であり、今までに多くの研究事例がある。廃棄物からの溶出は廃棄物自身の性状と溶出試験方法との関連で論じられ、その基本的な考え方は廃棄物学会誌、vol.7、No.5（1996）に『特集 溶出試験』として酒井、貴田ら²⁸⁾によってまとめられている。

廃棄物からの溶出に関しては鉛が多く取り上げられておりその理由は、

- ① 鉛の有害性が一般的に広く認知されていること
- ② 鉛の使用用途としてバッテリー、塗料などがあり一般市民にとって身近であること
- ③ 両性金属であるため酸性、アルカリ側で溶出すること
- ④ 埋め立て基準、汚染土壌判定基準、環境基準、スラグの安全性基準などに鉛の溶出値が規定されていること
- ⑤ スラグからの溶出において他の元素に比べて溶出量が大きく時として安全性の基準である 0.01mg/L を超えることがあること

である。

2.4.1 溶融スラグからの鉛の溶出に関するこれまでの研究

スラグからの鉛の溶出に関する今までの研究には環告 13 号法や環告 46 号法の公定法による評価から溶媒の pH を酸性側からアルカリ側まで変化させての評価がある。

肴倉²⁹⁾は各種のスラグを集め、バッチ溶出試験によりスラグ成分溶出に対する溶媒の酸の種類や濃度、振とう時間の影響を確認している。酸溶出域ではスラグから溶出する OH^- 以上の H^+ が溶媒から供給されるためスラグ表面の金属酸化物と直接反応し表面を構成する成分が全て溶出していくとし、アルカリ溶出域では溶媒からの H^+ がスラグからの OH^- よりも十分少ないため、その影響が少ないとしている。またバッチ溶出試験においては飽和溶解度との関係が重要であるが、鉄イオンが共存している場合、共沈現象で他のイオン、たとえば Zn、Mn、Pb などの濃度を飽和濃度以下に低減させている可能性があるとしている。

阿部ら³⁰⁾は都市ごみ焼却灰、飛灰、混合灰スラグなど種々の試料を使って溶媒 pH を 4、7、8.2、10 に調整したタンクリーチングテスト（保持期間 2 年間）で各成分の溶出特性を調査している。その中で成分溶出に関しては浸漬保持時間の影響は少なく、pH の影響や比表面積の影響が大きいとしている。

そのほか白子ら³¹⁾はスラグ試料を粒子径で分画し、蒸留水による溶出試験からスラグ粒子径の逆数と pH には比例関係があることを示している。

姫野ら³²⁾は CaO/SiO_2 を変化させ Pb を加えた試料を 1400℃ で溶融し、得られたスラグについてすりへり減量や Pb の溶出程度を測定しており、その中で Pb の溶出量の多いゾーンをあらわし、スラグ強度と鉛溶出からみたスラグ化に適した灰組成範囲を提言している。

2.4.2 まとめ

このようにスラグからの種々の溶出操作・条件による重金属溶出に関する研究が行われているが、実際のプラントから排出される状態でのスラグについての鉛溶出に関する研究事例は少ない。溶融スラグの排出形態は水につけて排出するいわゆる水砕スラグまたは水冷スラグが主流である。この場合スラグに水砕水が付着することになり、この付着水の水質が溶出試験結果に大きく影響を及ぼし、スラグ自身からの溶出原因でなく水砕水の水質によって 0.01mg/L を超えることが生じる。本文第 6 章は付着水の溶出試験結果に与える影響を実験装置と回転式表面溶融炉の実証プラントで調査・把握したものである。

参考文献

- 1) 平岡正勝、酒井伸一：ごみ焼却飛灰の性状と処理技術の展望、廃棄物学会誌、Vol.5、No.1、pp.3-17(1994)
- 2) 日本粘土学会編：粘土ハンドブック第二版、p.37、742、870、878 技報堂(1987)
- 3) 白水晴雄：石のはなし、技報堂出版、p.17(1999)
- 4) 最新下水道ハンドブック編集委員会編：実務家のための最新下水道ハンドブック、p.502(1997)
- 5) (財)廃棄物研究財団：ウェイトイノベーション 21C プロジェクト スリムウェイト推進研究 平成 3 年度報告書参考資料 p.1(1992)
- 6) 中澤克仁、片山恵一、坂村博康、安井至：紙燃焼灰の溶融化処理における環境的評価、第 13 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.832-834(2002)
- 7) 阿部清一、上田誠一郎、上林史朗：下水汚泥の溶融処理、再生と利用、Vol.7、No.25、p.55(1984)
- 8) 村上忠弘、石田貴、鈴木和美、角田幸二、笹部薫：汚泥溶融に係る指針の検討、下水道協会誌、Vol.25、No.300、p.32 (1989)
- 9) 吉野敦志、桃井清至、小松俊哉：焼却灰主灰の変動が溶融特性とスラグ品質に及ぼす影響、第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.588-590(1999)
- 10) 福井寿樹、中塩信行、磯部元康、大竹敦志、涌井拓治、平林孝罔、中島幹男：雑固体廃棄物の溶融固化体製作条件に関する調査・検討（受託研究）、日本原子力研究所、JAERI-Review 2000-033、p.82(2001)
- 11) 三宅英雄、刈谷直樹、武庫仁、吉田健治、熊谷光、江口毅：飛灰の溶融固型化施設の実機運転について、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.638-641(1997)
- 12) 鉄山一州、阿川隆一、岩田昇、黒豆伸一、小沢昭治、平山直道：スラグ排出型ロータリーキルンによる焼却灰と飛灰等の混合溶融処理、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.657-660(1997)
- 13) 上野新：焼却灰溶融・人工骨材製造システムの開発、第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.861-863(2000)
- 14) 石田美智夫、浜辺幸平、佐々木邦夫、中村和範、古角雅行：都市ごみ焼却灰プラ

- ズマ熔融生成物の特性、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.470-472(1996)
- 15) 深田能伸、馬場史郎、常深武志、古角雅行：コークスベットによる都市ごみ焼却灰の熔融処理、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集 pp.433-435(1996)
 - 16) 古角雅行：飛灰・焼却灰混合熔融処理技術の開発、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.413-415(1996)
 - 17) 長田守弘、小野創、古角雅行、徳田昌則：焼却飛灰の熔融処理に関する実証試験と熱力学的考察（第1報）－熔融処理における低沸点物の挙動解析－、第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.381-383(1995)
長田昭一、小野創、長田守弘、古角雅行、徳田昌則：焼却飛灰の熔融処理に関する熱力学的考察（第2報）－低沸点物の挙動に及ぼす熔融条件の影響解明－、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.467-469(1996)
 - 18) 阿部清一、上林史朗、古角雅行：飛灰を含む高含水焼却残渣の熔融処理、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.476-478(1996)
 - 19) 上林史朗、阿部清一、古角雅行：熔融プロセスにおける低沸点重金属類とダイオキシン類の挙動、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.677-679(1997)
 - 20) 明石哲夫、平岡英伸、中原啓介、仲尾強、古角雅行：電気抵抗式熔融炉による飛灰処理技術の開発（第2報）、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.635-637(1997)
 - 21) 仙波範明、保田静生、西川進、川見佳正、古角雅行：焼却灰・飛灰の熔融処理における重金属及び塩類の挙動、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.464-466(1996)
 - 22) 戸村秀人、柴田泰典、松岡義人、加賀彰、菊池亨、山下繁昭、古角雅行：プラズマ式灰熔融炉を用いた飛灰処理技術に関する研究、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.625-627(1997)
 - 23) 井元義訓、青樹和彦、古角雅行：高周波熔融処理による飛灰中重金属の挙動調査、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.461-463(1996)
 - 24) 古角雅行：灰熔融技術開発の現状と残された課題、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.680-682(1997)
 - 25) 菊池猛、内田隆治、竹中伸也、山田康登、浅井茂、岡部由知、倉田顕：飛灰混合熔融におけるスラグ中の鉛含有量低減挙動、エバラ時報、No.190(2001)
 - 26) 義家亨、西村誠、守富寛：灰熔融処理における重金属放出に対する灰組成の影響、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.864-866(2000)
 - 27) 柴田悦郎、福田和博、中村崇、有馬猛、高須登美男、伊藤秀行：熔融塩－スラグ間の重金属の分配挙動、廃棄物学会誌、Vol.15、No.3、pp.182-190(2004)
 - 28) 貴田晶子、野馬幸生：廃棄物の溶出特性、廃棄物学会誌、Vol.7、No.5、pp.410-421(1996)
 - 29) 肴倉宏史：都市ごみ焼却残渣中の重金属溶出抑制処理に関する研究、北海道大学学位論文(1999)
 - 30) Sei-ichi Abe, Fumiaki Kanbayashi and Masaharu Okada: ASH MELTING TREATMENT

BY ROTATING TYPE SURFACE MELTING FURNACE, Waste Management, Vol.16
Nos 5/6, pp.431-443(1996)

- 31) 白子定治、曾山照明、篠崎かおり：スラグ粒子径の溶出特性に及ぼす影響について、第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.471-473(1998)
- 32) 姫野修司、渡部真紀子、櫛田浩司、小松俊哉、藤田昌一：スラグ強度と鉛溶出から評価したスラグ化に適した灰組成範囲と鉛溶出機構の解明、廃棄物学会誌、Vol.16、No.5、pp.360-368(2005)

第3章 廃棄物灰分の構成成分が溶融処理性に与える影響

本章においては廃棄物灰分の構成成分が溶融処理性に与える影響を主成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 FeO に関する平衡状態図で整理し、その状態図の適合性を最も性状変動範囲の広い豊島廃棄物の溶融処理で検証した。結果として提案した四成分平衡状態図は今までよく使用されている塩基度 (CaO/SiO_2) より実用性があることがわかった。

3.1 廃棄物溶融処理特性に対する四成分平衡状態図の適用に関する研究

日常生活や産業活動から排出される家庭ごみや産業廃棄物はその多くが最終的には焼却処理されている。焼却処理により生成される焼却残渣中には重金属類やダイオキシン類が含まれるため、重金属類の分離、ダイオキシン類の分解を目的として再度加熱処理を施し溶融固化されるようになってきた。生成した溶融固化体（溶融スラグ）はコンクリート用骨材やアスファルト用骨材、また窯業用原料など様々な分野での利用開発が図られており、廃棄物性状によらず溶融スラグを安定した品質にする必要がある。そのためには高温で溶融処理したり溶融助剤を多量に添加したりすることも考えられるが、過度の高温処理は炉体耐火物の侵食を引き起こし、その結果運転そのものを阻害してしまうことがある。

安定した溶融処理を省資源・省エネルギー的に行い均質化された溶融スラグを得るためには、スラグの溶融状態の制御が必要である。溶融助剤を含めた被溶融物の成分を調整することにより溶融温度の低下と溶融スラグ流動性の向上が得られ、それにより溶融スラグ品質の安定化が達成される。溶融処理の管理指針としては、従来 CaO/SiO_2 で定義される塩基度（basicity）がある。しかし、このような塩基度の指標は鉄鋼スラグのように限られた組成範囲に対して有効であるが、非常に広範な化学組成の廃棄物に対して管理指針として利用することには限界がある。そこで化学分析値から廃棄物の主要な構成酸化物である SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO の四成分系について比較的成分変動の少ない Al_2O_3 含有率を一定とした SiO_2 - CaO - FeO 平衡状態図を作成し、これを溶融処理特性の一つである溶融温度を推定するための資料とすることを試みた。また、溶融処理特性のもう一つの重要な要素であるスラグの流動性に関しては、高炉スラグでの粘性測定データを参考にした。

3.1.1 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO 四成分平衡状態図の推測

平衡状態図による廃棄物の溶融処理性の考察は、第2章で論じたように、その主成分である CaO - Al_2O_3 - SiO_2 系によるものが最もよく進められている^{1)、2)}。しかし、廃棄物の構成成分として鉄は無視することはできない成分であり、都市ごみ焼却残渣や下水汚泥の灰分中にも多く含まれ下水汚泥では20%を占めることもある³⁾。

焼却残渣等に含まれる鉄は Fe_2O_3 と考えられるが、溶融炉内においては 1300°C の雰囲気温度と大気以下の酸素濃度であるため、 Fe - O 系の平衡状態図⁴⁾ から、 Fe_2O_3 は容易に FeO に還元されると考えられる。このため鉄を含めた四成分系としては SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO 系を考察すべきと考える。

SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO 四成分系における FeO の役割について、平戸ら⁵⁾ は、石炭の高温ガス化において生成する灰を溶融スラグとして抜き出すことを目的としてガス化温

度付近（約 1300℃）で流動性のある灰とするために融点降下剤を検討し、 Fe_2O_3 が FeO に還元される雰囲気下では石炭灰分と FeO が反応して融点降下が見られた、と報告している。また福井ら⁶⁾ も溶融スラグの流動性向上が期待される成分として FeO に着目して調査・検討を行い FeO 濃度の上昇と共に低融点の範囲が広がることを見出している。

このように鉄はガラスを形成するため、その流動性に重要な役割を担っているにも関わらず、廃棄物の溶融処理性を論じる場合にはあまり論議されてこなかった。鉄を加えた四成分による平衡状態図も作られてはいない。本研究では、既知の平衡状態図から $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ 四成分系の平衡状態図を推測してみた。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ 四成分系は SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 FeO をそれぞれ頂点とする立体的な三角錐で表されることになるが、立体表現が難しいこと、および実用的には不便であるため、 Al_2O_3 を頂点とし $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ を底面とする三角錐において底面に平行に Al_2O_3 を 5、10、15、20% とした平面で切り取った $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ 三成分図（改めて「四成分平衡状態図」と呼ぶ）で表現することとした。

SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 FeO に関する既知の平衡状態図は、Phase Diagrams for Ceramists⁴⁾ によれば、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系、 CaO-FeO-SiO_2 系、 $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系があり、この他に $\text{FeO-SiO}_2\text{-Anorthite}$ ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 系、 $\text{FeO-CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Anorthite}$ 系、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Gehlenite}$ ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 系、 $\text{FeO-Gehlenite-Anorthite}$ 系、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Gehlenite-FeO}$ 系の合計 8 種が掲載されている。この他に Verlag Stahleisen 社 Slag Atlas⁷⁾ には $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ 系において FeO の含有率を 5% から 30% まで 5% ずつ増加させた場合の 6 種が掲載されている。図 3-1 には $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ 系において FeO の含有率を 10% とした図を示す。これら 14 種の平衡状態図から Al_2O_3 含有率を一定とした $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ 三成分図を作図した。

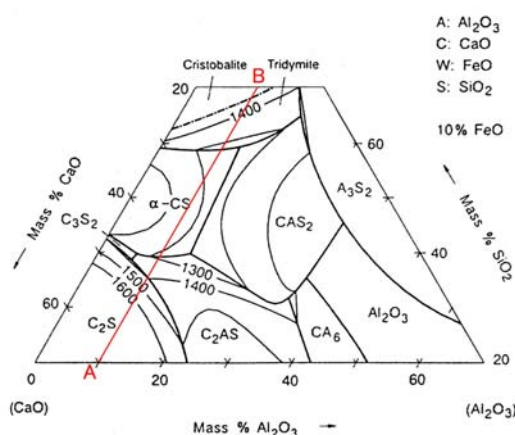


図 3-1 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ 系（ FeO 10%）

作図は先述した 14 種類の平衡状態図から Al_2O_3 含有率を 5、10、15、20% とした平面上での溶融温度を新しい $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ 三成分図上に写していくという方法で行った。たとえば Al_2O_3 10% の面における FeO 0% 線上での溶融温度は $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三成分図で Al_2O_3 を 10% とした線上の溶融温度である。図 3-2 は Phase Diagrams for

Ceramists のみより作成した Al_2O_3 10%での三成分図であるが、 FeO 含有率の少ない部分の熔融温度情報が少なく平衡状態図としては不十分である。図 3-3 は図 3-2 に Verlag Stahleisen 社 Slag Atlas の平衡状態図から得られた熔融温度を追加したものである。Slag Atlas の平衡状態図は FeO が 5%から 30%まで 5%刻みでの情報があり、これが図 3-2 の空白部分を補完している。図 3-1 の線分 AB は Al_2O_3 10%、 FeO 10%における熔融温度を表しており、図 3-3 における線分 CD となっている。

図 3-4 は同様にして得られた Al_2O_3 5、10、15、20%の面での平衡状態図から熔融温度の境界を連続線で表現したものである。これらの平衡状態図により Al_2O_3 が 20%までの四成分系のより詳細な検討が可能になる。

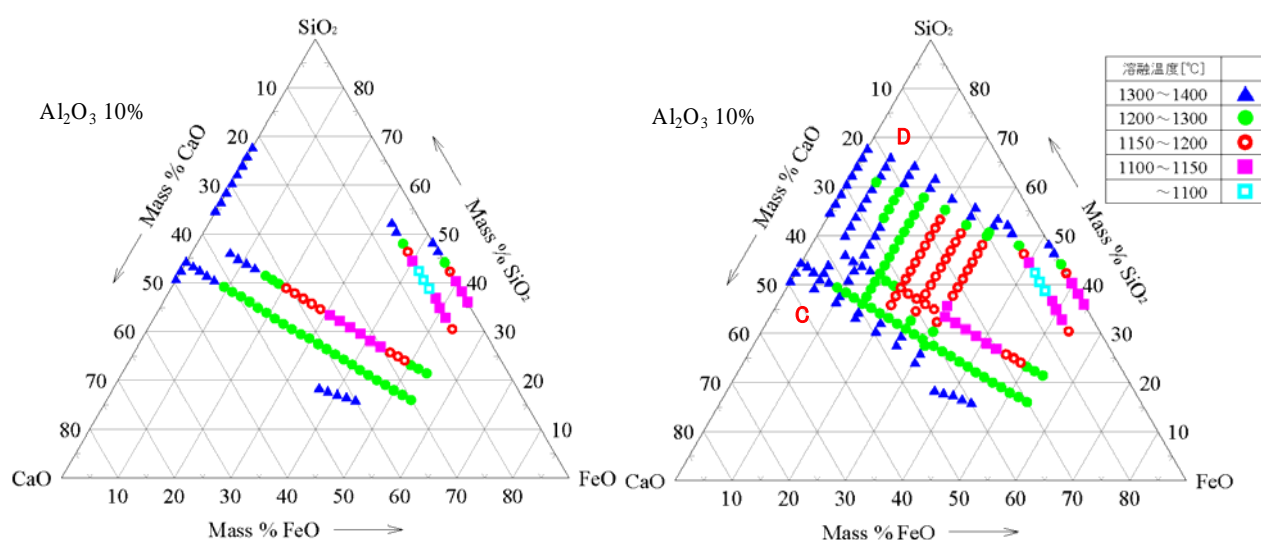


図 3-2 Phase Diagrams for Ceramists のみより作成した SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO 四成分系の平衡状態図

図 3-3 Phase Diagrams for Ceramists と Slag Atlas より作成した SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO 四成分系の平衡状態図

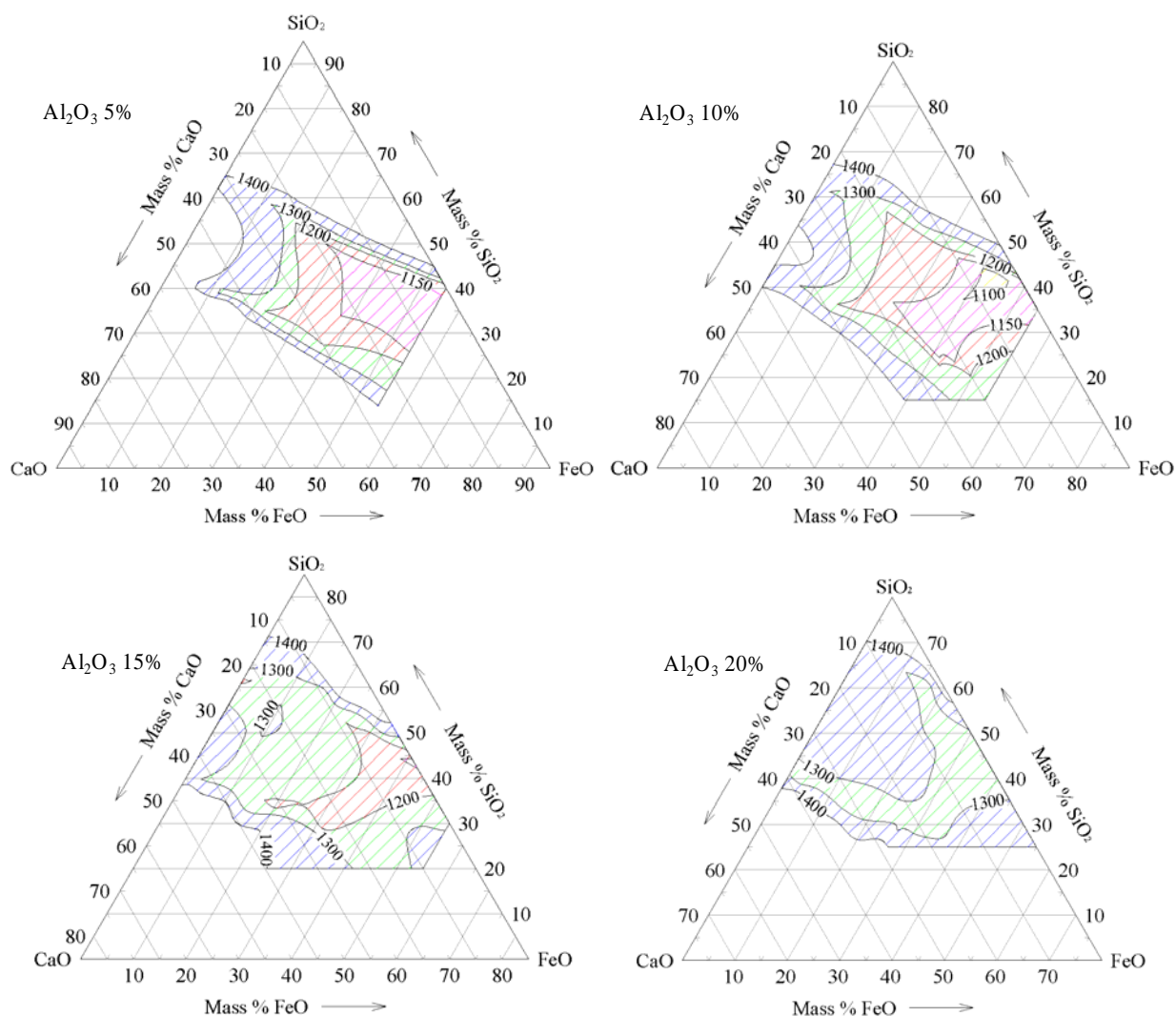


図 3-4 SiO₂-Al₂O₃-CaO-FeO 四成分系の平衡状態図

3.1.2 四成分平衡状態図による廃棄物溶融処理性の評価

一般的に廃棄物の溶融処理性に関する指標としては、塩基度がよく使われる。本項では種々の廃棄物に対し、その性状から塩基度と四成分平衡状態図上での位置を算定し、溶融処理性表現を考察・評価した。

(1) 塩基度による廃棄物溶融処理性の評価

一般に塩基度は CaO/SiO_2 で表される。しかし JIS R5211-1979 高炉セメントでは塩基度は $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ で定義されている。また、阿部ら⁸⁾は塩基度を $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ と定義し溶流度との関係を検討している。村上ら⁹⁾は「塩基性塩/酸性塩」の考えに基づき、塩基度の表し方を7種設定して各塩基度と軟化点、融点、溶流点との相関係数を検討した。平岡¹⁰⁾は塩基度を $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ として溶流点との関係を示している。この他、山岸¹¹⁾は溶融技術の課題として「耐火物の延命化、溶融温度の低下のために塩基度調

整を行う必要がある。」と述べている。このように塩基度は溶融処理性を示す指針として使われている。

ここでは塩基度の表し方（定義）を次の４種類 No.1 : CaO/SiO_2 、No.2 : $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ 、No.3 : $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{FeO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 、No.4 : $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ に設定し、その利用の可能性を調べてみた。

表 3-1 は各種廃棄物の成分分析値と上記で示した４種類の塩基度、溶融温度をまとめたものであり、図 3-5 は４種類の塩基度と溶融温度との関係を表したものである。ただし、溶融温度は第 2 章 図 2-2、No.1 の阿部⁸⁾、藤本ら¹²⁾による溶流度試験方法¹³⁾による溶流点温度を M60 溶融温度と表記して使用した。

表 3-1 各種廃棄物の化学分析値と塩基度、M60 溶融温度

試料No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
項 目		都市ごみ 焼却灰	都市ごみ 焼却飛灰	都市ごみ 流動床 焼却灰	都市ごみ スラグ	埋立物	埋立物	不法投棄 廃棄物	不法投棄 廃棄物	下水汚泥	下水汚泥
成分 〔%〕	Al ₂ O ₃	15.45	14.62	12.24	8.92	13.9	10.5	9.1	11.7	11.3	12.4
	SiO ₂	34.93	24.38	31.22	45.46	42.6	32.4	29.2	22.5	45	39.6
	CaO	23.4	20.78	7.21	14.23	12.6	21.3	20.3	21.6	36	39.5
	MgO	2.87	5.06	2.52	2	-	-	4.49	5.26	0.82	0.9
	ZnO	0.17	1.18	0.44	0.47	-	-	1.39	-	-	-
	Fe ₂ O ₃	4.89	2.16	3.52	4.05	19.1	21.4	17.3	20.4	3.22	3.53
	(FeO)	4.40	1.94	3.17	3.65	17.19	19.26	15.57	18.36	2.9	3.18
	Na ₂ O	5.1	4.77	1	7.2	-	-	3.7	2.2	3.91	4.29
	K ₂ O	1.46	4.7	2.2	1.76	-	-	1.45	0.67	4.69	5.14
	CuO	0.28	0.11	0.11	2.3	-	-	1.97	1.78	-	-
	P ₂ O ₅	2.5	1.76	17.41	1.31	-	-	1.07	0.7	-	-
	その他	9.44	20.70	22.48	12.71	-	-	9.97	13.19	-	-
M60溶融温度[℃]		1278	1317	1363	1265	1236	1202	1220	1263	1378	1320
塩 基 度	No.1	0.67	0.85	0.23	0.31	0.30	0.66	0.70	0.96	0.80	1.00
	No.2	1.19	1.66	0.70	0.55	0.62	0.98	1.16	1.71	1.07	1.33
	No.3	0.68	0.83	0.31	0.49	0.53	0.95	1.07	1.25	0.84	1.00
	No.4	0.74	0.96	0.37	0.53	0.53	0.95	1.19	1.41	0.86	1.02

注:成分分析値は蛍光X線分析計で測定した元素を酸化物換算したもの

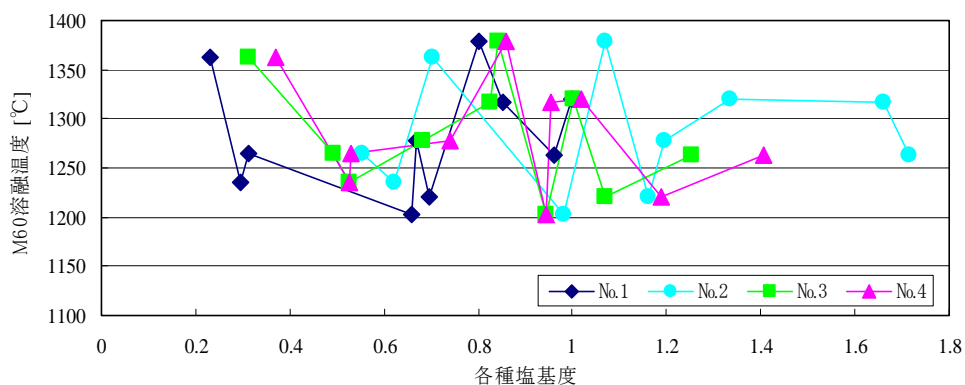


図 3-5 各種廃棄物の塩基度と M60 溶融温度の比較

図 3-5 に示したように、いずれの塩基度の表し方でも M60 溶融温度との間の相関性は明確ではない。このことは、種々の廃棄物を対象とした場合、広い塩基度範囲で塩基度から溶融処理性を推定することは困難であり、これらの塩基度を廃棄物の溶融特性を示す指針とすることには無理がある、ということを示唆している。

阿部ら⁸⁾ も「塩基度を指標とした融点や流動性の一元的な表現は下水汚泥が多成分系であるため難しい。」と結論づけている。この他、村上ら⁹⁾ は「いずれの定義による塩基度の場合においても塩基度と溶流点温度の相関係数に差がない。」「溶融システムの操作に用いる簡明でより効率的な指標の提示という要求に対しては未だ目的を果たしていない。」とまとめている。すなわち、塩基度の設定方法を変えてみても、スラグの溶融処理性を端的に示す指標とはなり得ないということである。

(2) 四成分平衡状態図による廃棄物処理性の評価

四成分平衡状態図による廃棄物の溶融処理性の評価はまず廃棄物の成分分析結果から四成分平衡状態図上にその位置をプロットすることから始まる。廃棄物は注目した四成分を主成分とするが、他にも含まれる成分がある。これらを四成分の中の同じような働きをする成分の中に含めてしまう。廃棄物の溶融スラグはその構成成分、性状から珪酸塩ガラス、その中のソーダ石灰ガラスの一種類と見ることができる。珪酸塩ガラスは一般的に SiO_2 で代表されるガラスの骨格、網目構造をつくる網目形成成分、適量であればガラスの融点を下げ製造しやすくしたり、ガラスを着色し、また成分量が増すとガラスの耐久性を損なう働きをする CaO 、 Na_2O など RO または R_2O という形態を取る網目修飾成分、 Al_2O_3 のように網目修飾成分として働く場合と網目形成成分として働く場合がある中間成分、とで構成されているため、これらの分類を参考に廃棄物の構成成分を A : Al_2O_3 B : SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 C : CaO 、 MgO 、 ZnO 、 BaO 、 SrO D : FeO 、 K_2O 、 Na_2O の 4 グループに分けた。このような処理を可能とするためには、分析値の総和がほぼ 100% になり含有割合の多い不明成分がないことが必要である。

試料成分分析結果を四成分平衡状態図へプロットするための計算方法を示すために表 3-1 の試料 No.1 を例にとって表 3-2 に計算手順を示す。第一段階は化学分析値から上述の A、B、C、D を算定したものであり、この場合の合計値は 87.78% となっている。その合計値を 100% として A～D を再計算したものが第二段階であり、この結果 Al_2O_3 は 17.6% となっている。この値に最も近い Al_2O_3 面は 20% であるため、その差分 2.4% を B、C、D にそれぞれの割合に応じて割り振り修正したのが第三段階数値であり、この数値を四成分平衡状態図にプロットする。

表 3-2 成分分析値から四成分図上へのプロット方法

項 目	A	B	C			D			その他	合計
	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	ZnO	FeO	Na_2O	K_2O		
測 定 値	15.45	34.93	23.4	2.87	0.17	4.40	5.1	1.46	12.22	100.00
第一段階	15.45	34.93	26.44			10.96				87.78
第二段階	17.60	39.79	30.12			12.49				100.00
第三段階	20	38.63	29.24			12.13				100.00

同様の方法によって表 3-1 のその他の試料について計算し四成分平衡状態図上にプロットすると図 3-6 になる。図 3-6 には当該廃棄物の M60 溶融温度を●、▲などの記号で表示しているが、四成分平衡状態図の溶融温度分布とその傾向がよく一致しており、廃棄物の溶融処理性の推定には塩基度より四成分による平衡状態図の方がより汎用性が高いと考えられる。

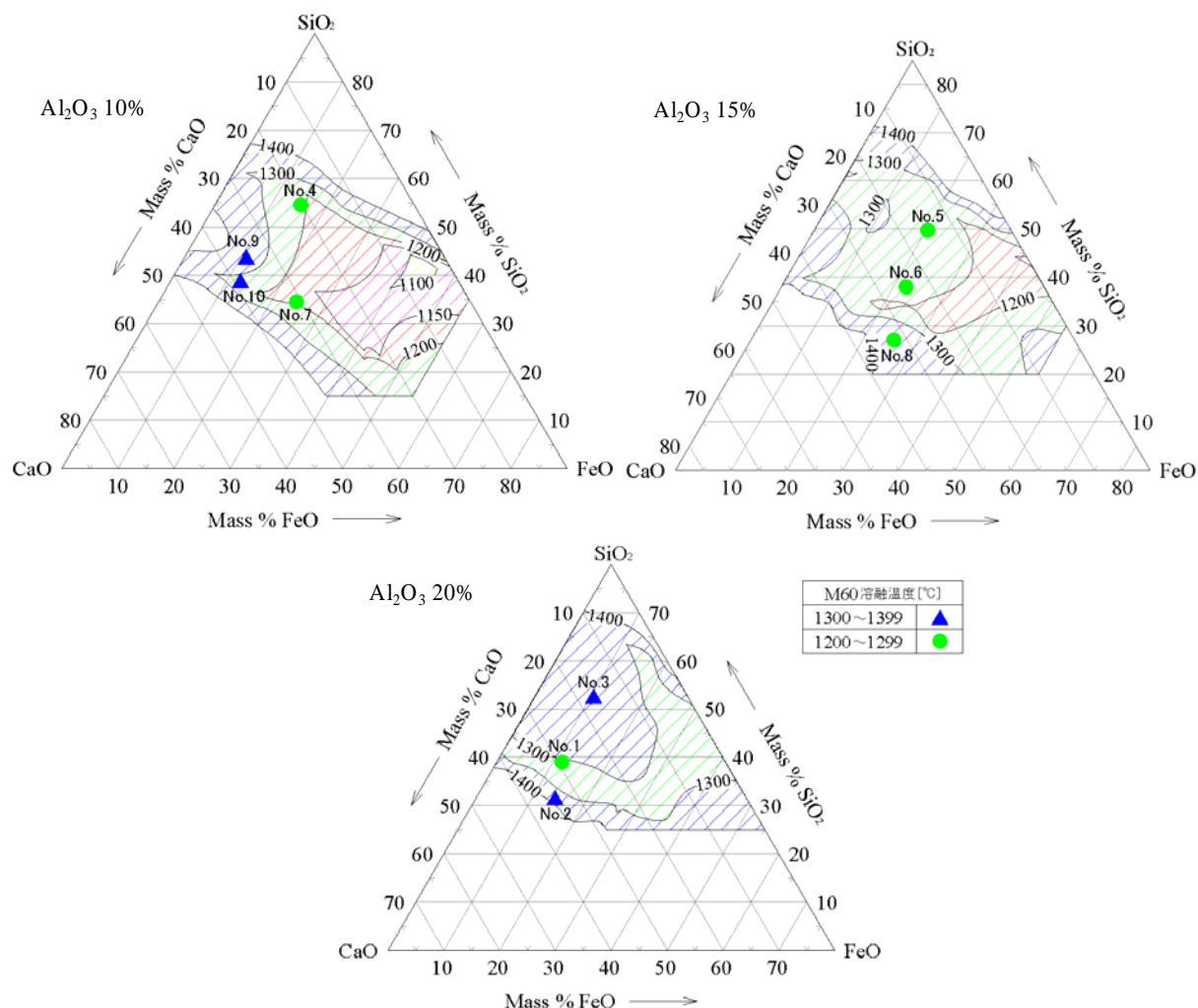


図 3-6 四成分図上の試料位置と M60 溶融温度

3.1.3 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO の四成分系における粘性に関する考察

廃棄物の溶融処理性は溶融温度とともに流動性、すなわち粘性によって支配される。ある温度で溶融状態になってもそこから流れ出さなければ処理を継続することができず、その流動性を得るためにさらに温度の上昇が必要になったり、または成分を改質することが必要になったりする。

SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO の四成分系における粘性の研究は 1968 年、高炉スラグの粘性を評価する目的で当時のソ連の A. A. ГИММЕЛЬФАРБ によって行われている(以下ソ

連データと称す)¹⁴⁾。この研究では、試薬によって四成分の比率を調整した混合試料をコランダム製の坩堝（内径 30mm）に入れ、電気炉で一旦 1400℃まで加熱、熔融状態にし、その後、一定の設定温度でねじれ式粘度計を用いて粘度を測定している。試料の調整は Al_2O_3 を 5、10、15、20% にし、その他の三成分を変動させるという方法をとっている。この研究の中で粘度測定ができた最低温度をその試料の熔融温度とし、先述の四成分平衡状態図上にプロットしていくと図 3-7 が得られる。ソ連データの温度分布傾向は塩基度 CaO/SiO_2 1.0 の線分上周辺に低融点ゾーンがあり、塩基度 1.0 以上のゾーンでは急激に熔融温度が上昇し、1.0 以下のゾーンでは熔融温度が漸増している。 FeO 含有量が高くなるにつれて全体的に熔融温度が低下していることを含めてソ連データの熔融温度分布傾向と四成分平衡状態図の温度分布傾向は似ているといえ、この結果からも四成分平衡状態図は廃棄物の熔融処理性に関する考察に十分利用できると考えられる。

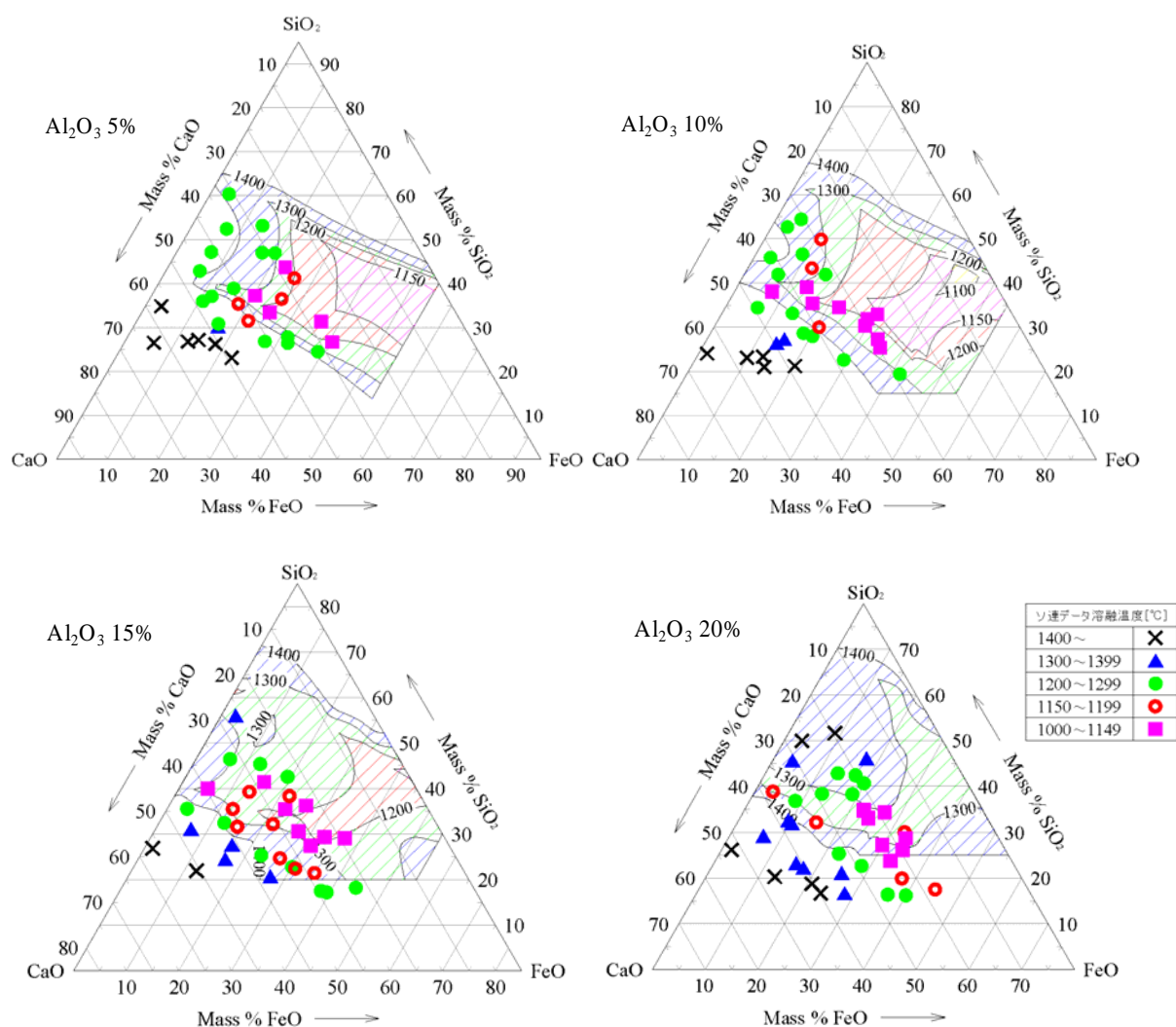


図 3-7 四成分図上でのソ連データの位置

図 3-8 は四成分平衡状態図にソ連データでの 1300℃における粘度の単位を $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ としての等粘性曲線を重ねた図である。

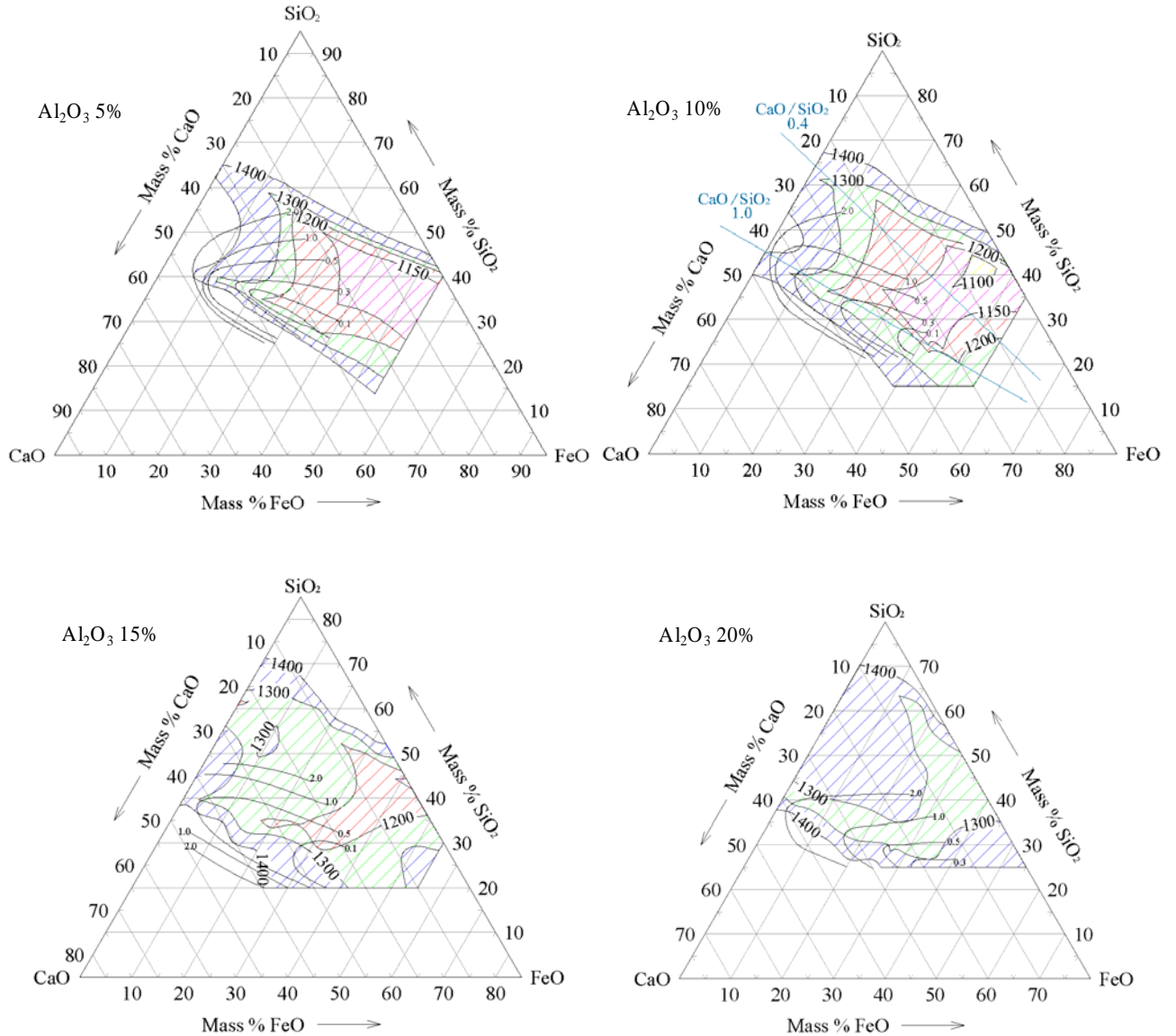


図 3-8 四成分図に粘性を重ねた図

一般的には、ある設定温度において設定温度とその試料の熔融温度との差が大きい試料ほど粘性が小さくなる、すなわち流動性が増すといえ、図 3-8 もその傾向を示している。 CaO/SiO_2 が 1.0 線上付近、かつ FeO 含有率が上がるにしたがって粘性が低下し、 CaO/SiO_2 1.0 線上の両側、言い換えれば CaO/SiO_2 が 1.0 より大きくなっても小さくなくても粘性は上昇している。四成分平衡状態図の温度分布からは CaO/SiO_2 0.4 の線上付近にも低熔融温度のゾーンが広がっているが、ソ連データからはその温度に影響された粘性の低下はみられない。ガラスの構造から網目修飾成分である CaO は網目形成成分である SiO_2 との比において 1.0 までは粘性を下げる、流動性が増す、とい

う効果を発揮するためと考えられる。

四成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 FeO の熔融処理性に与える影響をまとめると以下となる。

- ① SiO_2 は熔融温度、粘性に大きく影響を及ぼし、含有率 60%以上では 1300°C 以上の高熔融温度を示す。粘性に対しても CaO/SiO_2 1.0 以下において含有率の上昇と共に粘性を増すことになる。
- ② Al_2O_3 はその含有率の上昇と共に全体の熔融温度を上げ、 Al_2O_3 20%面での 1300°C 以下での熔融温度ゾーンはそれ以下の含有率の場合に比べて非常に狭くなっている。
- ③ CaO に関しては粘性に対する影響が大きく、 CaO/SiO_2 1.0 までの含有率増加は粘性の低下につながっている。
- ④ FeO は熔融温度と粘性の両者に影響し、 FeO 含有率が上がると熔融温度と粘性が下がる、すなわち熔融処理性が向上する。

3.1.4 まとめ

本項での研究成果をまとめると以下になる。

- (1) 廃棄物の熔融処理性を表す指標として SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO 四成分での Al_2O_3 を一定とする平衡状態図（四成分平衡状態図）を提案しその適用性を評価した。その結果 CaO/SiO_2 に代表される塩基度指標より四成分平衡状態図の方がより汎用性があることを確認した。
- (2) SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO 四成分の構成比が高炉スラグの粘性に与える影響を調査したソ連データからの熔融温度の分布を四成分図平衡状態図での熔融温度分布と比較するとその傾向はよく一致している。
- (3) 四成分平衡状態図にソ連データでの等粘性曲線を重ねた図は廃棄物の熔融処理性に関する考察に十分利用できると考えられた。

また四成分平衡状態図利用上の留意点や今後の課題を掲げると次のようになる。

- (1) 四成分平衡状態図は既存の平衡状態図から作成したものであり、温度分布境界などを実験等によって求めた図ではないためその境界等の詳細な情報は新たな実験などによって確認される必要があること。
- (2) Na 、 K 、 Mg などの含有割合が低くても熔融温度に強い影響を及ぼす元素の取り扱いが今後の重要な課題であること。
- (3) 廃棄物の熔融温度の測定方法について第 2 章 2.1.2 項で記述したようにその方法によって大きく数値が異なるため四成分平衡状態図を利用して廃棄物の熔融処理性を評価する場合、可能な限り同じ測定方法により得られた熔融温度で評価すべきであること。

3.2 四成分平衡状態図による豊島廃棄物溶融処理性の評価

瀬戸内海に浮かぶ風光明媚な豊島は産業廃棄物の不法投棄で日本全国の耳目を集めることになった。風化花崗岩地帯である豊島西端に投棄された大量のシュレッダーダストや廃油、汚泥などの産業廃棄物は 60 万トンにも及び、この廃棄物の性状把握のための調査が公害等調停委員会によって 1994 年から 1995 年にかけて行われた^{15,16)}。このとき得られたボーリングサンプルを試料として溶融処理性を把握するため蛍光 X 線分析装置 (XRF) による成分分析、X 線回折装置 (XRD) による結晶構造と電気炉による溶流度測定^{8, 13)}を行い、その結果を前項で示した四成分平衡状態図で評価した。その結果、豊島廃棄物は投棄地の基盤をなす花崗岩と投棄廃棄物の混合物でその混合比は一様ではなく、円滑な溶融処理を進めるには適切な混合と不足成分の添加が必要と判断された。

豊島廃棄物の実際の溶融処理において四成分平衡状態図による豊島廃棄物の均質化管理は有効であり、2004 年 9 月の本格稼動からの安定運転に寄与している。

3.2.1 豊島廃棄物の成分分析と溶融温度測定結果

(1) 豊島処分地周辺の地質

豊島の地質を図 3-9 に示す。長谷川ら¹⁷⁾は豊島の処分地周辺の地質について、基盤は領家花崗岩類で黒雲母アダムロ岩からなっていると記している。黒雲母アダムロ岩は黒雲母とカリ長石、斜長石、石英からなり、黒雲母を構成する成分は K、Mg、Fe、Al、Si であり、カリ長石と斜長石の長石類は K、Na、Ca、Al、Si を、石英は Si を構成成分とする。

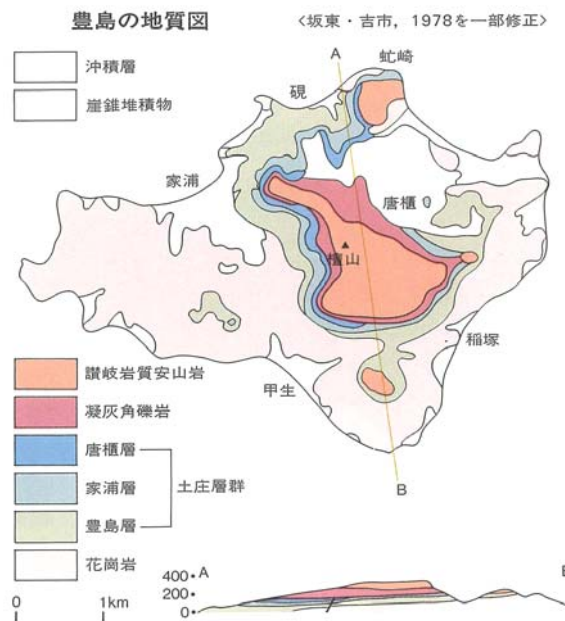


図 3-9 豊島の地質図

(2) 試料のサンプリング

ボーリング調査は豊島廃棄物の一般的な物性を調査することを目的に 1995 年に実施された。その調査地点を図 3-10 に示す。調査地点は 50m 間隔でありボーリングは基盤となる花崗岩層に達するまで行われた。

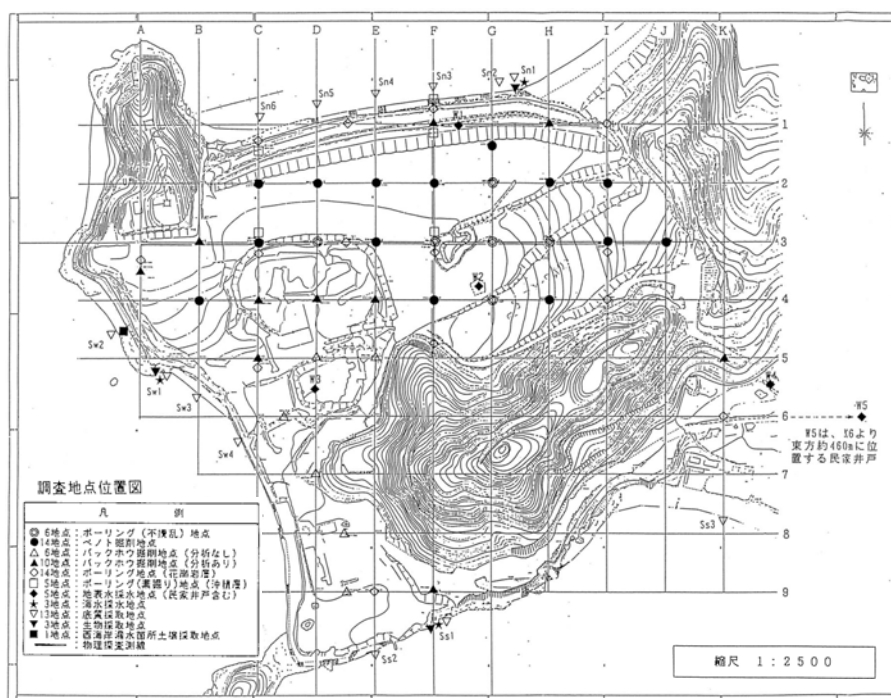


図 3-10 ボーリング調査地点図

(3) 成分と溶融温度の測定結果

表 3-3 に豊島廃棄物灰分の性状調査結果を示す。

表中の位置は図 3-10 で示したボーリング位置を示しており、その下の数値はボーリング位置の標高 (m) である。深度はその地点から地中への深さを示している。試料 No. の項で複数の数字があるものはそれらの試料の平均値を示している。溶融温度の測定は第 2 章 2.1.2 で示した溶流度測定方法で行い、本論文においては流下長さが 30% の溶融点温度を M30 溶融温度、流下長さ 60% での溶融点温度を M60 溶融温度と表記している。その差が大きいほど粘性が低いことを示している。

分類の項は目視と成分分析値などから SD: シュレッターダスト系、Gr.: 花崗岩系、Mix: SD と Gr. の混合物、Oth.: その他に分類したものである。

測定したサンプルは全体で 100 検体であったが、表 3-3 にはそのうち東西方向 3 測線、南北方向 F 測線でのデータを示した。また最大、最小値などは表示したデータのみを対象としたものではなく全データに対する数値を示している。表 3-3 の下段に示した花崗岩系平均値とシュレッターダスト系平均値はそれぞれ花崗岩系、シュレッターダスト系と分類されたものの平均値である。表 3-3 の成分分析値は主な成分のみを示しており、表 3-4 には測定された他の成分について平均値と最大値、最小値、変動係数を示した。表 3-3 のその他の成分 (Others) の項には表 3-4 に挙げた項目の分析値

を総和の形で入れている。表 3-4 に挙げたすべての成分が各試料から検出されること
はないため、検出された試料数を「試験体数」として示した。

表 3-3 豊島廃棄物の性状調査結果

位置 [標高:m]	深度[m]	試料No.	化学分析値[%]											熔融温度[℃]		分類
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CuO	ZnO	P ₂ O ₅	Others	M30溶 融温度	M60溶 融温度	
C-3 (11.11)	0.5 - 1.0	93	38.6	11.2	37.0	2.1	2.02	1.32	2.24	0.42	1.27	0.41	3.45	1410	1427	Oth.
	1.0 - 3.0	94	55.3	23.6	10.4	2.2	1.82	1.38	0.93	0.47	0.38	0.31	3.15	1260	1294	Oth.
	3.0 - 5.0	95	39.2	15.5	6.9	21.3	1.89	1.72	3.18	4.08	0.88	0.77	4.62	1344	1415	Oth.
	7.0 - 9.0	96	61.3	17.0	5.4	3.3	3.14	3.41	1.06	0.07	0.12	0.91	4.21	1500	1500	Mix
D-3(8.34)	10.0 - 11.4	97	71.8	16.4	1.6	0.8	3.33	5.34	0.21	0.01	0.01	0.04	0.46	1500	1500	Gr.
	3.0 - 6.0	105-107	67.0	18.1	2.9	1.7	4.05	4.45	0.43	0.10	0.15	0.11	1.03	1500	1500	Gr.
E-3 (11.62)	0.0 - 1.2	114	55.0	14.4	10.5	6.3	3.27	3.78	1.87	1.05	0.71	0.23	2.89	1390	1418	Mix
	4.0 - 6.0	115	25.1	13.0	25.7	10.2	2.37	0.61	5.92	3.96	3.96	0.52	8.78	1304	1344	Mix
	7.0 - 10.0	116-117	64.0	20.8	4.1	1.8	3.82	3.44	0.61	0.13	0.10	0.08	1.30	1500	1500	Gr.
F-3 (11.67)	1.0 - 1.5	124	37.0	15.3	19.6	11.4	2.23	1.56	2.73	1.76	1.57	0.53	6.47	1350	1392	Mix
	2.0 - 4.0	125	34.7	14.3	18.3	11.3	2.46	1.82	3.72	3.57	1.91	0.70	7.36	1303	1324	Mix
	6.8 - 9.5	126	60.5	19.0	6.2	2.7	3.40	3.49	0.94	0.42	0.33	0.23	2.79	1500	1500	Mix
	8.5 - 10.0	127-130	65.5	20.2	3.3	1.6	3.64	3.97	0.43	0.03	0.04	0.08	1.33	1500	1500	Gr.
G-3 (11.87)	4.0 - 6.0	142	22.5	11.7	20.4	21.6	2.20	0.67	5.26	1.78	-	0.70	13.19	1229	1263	SD
	6.0 - 7.0	143	18.2	12.3	22.3	15.7	3.16	0.44	5.42	8.70	-	0.60	13.23	1250	1311	Oth.
	8.8 - 12.0	144-145	68.5	18.2	2.8	1.0	3.20	5.09	0.42	0.06	-	0.04	0.82	1500	1500	Gr.
H-3 (15.50)	0.0 - 5.5	151	28.1	11.8	22.3	13.5	2.30	0.70	6.59	3.14	-	0.77	10.85	1269	1311	Mix
	5.5 - 10.1	152	30.1	12.8	22.1	10.2	2.11	0.94	6.52	2.52	-	0.55	11.99	1307	1332	Mix
	10.7 - 12.1	153	64.4	21.4	3.6	1.3	3.57	3.93	0.64	0.07	-	0.05	1.06	1500	1500	Gr.
I-3 (22.59)	6.0 - 8.0	73	24.4	9.4	23.1	12.0	2.53	0.59	5.43	7.84	3.62	0.97	10.12	1264	1300	Oth.
	10.0 - 12.0	74	24.7	6.5	27.6	14.1	2.79	0.61	5.24	4.50	1.93	0.39	11.56	1302	1337	Mix
	12.0 - 14.0	75	22.0	9.0	27.0	13.8	2.60	0.53	5.78	3.78	4.43	0.43	10.73	1294	1340	Oth.
	14.0 - 16.0	76	28.4	11.4	22.7	12.6	3.52	0.74	6.09	2.08	2.19	0.98	9.26	1278	1315	Mix
	4.6 - 6.0	77	25.2	4.5	28.6	16.4	0.83	0.85	2.94	4.96	2.93	0.53	12.04	1161	1178	Oth.
	16.5 - 17.5	78	68.3	18.7	1.9	2.0	3.53	4.59	0.51	0.01	0.02	0.03	0.40	1500	1500	Gr.
J-3(26.94)	2.8 - 3.8	79	58.9	16.7	7.5	3.9	3.92	4.00	1.62	0.42	0.47	0.20	2.35	1500	1500	Mix
F-2 (12.52)	6.0 - 8.0	81	26.4	16.7	19.4	10.0	2.65	0.93	4.87	4.12	4.34	0.70	9.85	1279	1314	Oth.
	7.8 - 10.0	82-84	61.0	19.2	5.1	2.9	4.01	3.02	1.07	0.60	0.44	0.40	2.34	1500	1500	Gr.
	0.0 - 1.0	85	61.9	11.5	8.7	4.3	1.56	1.58	3.56	1.35	1.37	0.72	3.92	1408	1500	Oth.
	0.0 - 8.8	86	39.8	16.7	15.8	7.7	3.48	1.75	3.81	1.50	1.79	0.82	7.02	1313	1359	Mix
	4.0 - 6.0	87	44.8	11.4	11.2	9.7	6.35	1.53	4.70	1.59	0.96	0.85	7.16	1183	1266	Oth.
	8.0 - 8.8	88	50.5	15.6	11.6	5.5	3.54	2.74	2.76	1.27	1.37	0.48	4.50	1356	1394	Mix
F-4 (10.82)	0.0 - 4.0	131	32.4	14.1	19.3	13.0	2.85	1.40	4.06	2.11	-	0.58	10.15	1282	1318	Mix
	4.0 - 6.0	132	26.4	16.8	16.5	12.9	2.39	0.93	4.65	5.50	-	0.48	13.37	1286	1318	Oth.
	6.0 - 7.5	133	65.7	21.1	3.0	1.0	2.39	4.57	0.67	0.08	-	0.04	1.38	1500	1500	Gr.
全サンプルの最大値			71.8	25.5	37.0	39.5	6.35	5.87	16.80	8.70	5.55	1.07	14.00	1500	1500	-
全サンプルの最小値			18.2	4.5	1.6	0.8	0.83	0.41	0.21	0.00	0.01	0.03	0.40	1161	1178	-
全サンプルの平均値			45.2	15.5	12.8	9.1	3.11	2.30	3.44	1.74	1.29	0.46	6.24	-	-	-
全サンプルの標準偏差			17.3	4.6	8.8	8.1	0.86	1.52	2.98	1.88	1.37	0.31	4.58	-	-	-
全サンプルの変動係数			38.3	29.3	68.5	89.9	27.54	66.41	86.51	108.24	106.08	68.13	73.37	-	-	-
花崗岩系の平均値			65.7	20.0	3.3	1.5	3.62	4.13	0.59	0.07	0.08	0.12	1.15	1500	1500	-
シュレッターダスト系の平均値			28.2	10.4	20.9	19.1	2.90	0.81	6.40	2.88	2.23	0.78	12.21	1220.5	1251	-

表 3-4 その他の成分の測定結果

	SO ₃	Cl	F	TiO ₂	NiO	PbO	MnO	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Co ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Br	Rb ₂ O	SrO	Y ₂ O ₃	NbO	MoO ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	BaO	Ta ₂ O ₅
平均値	1.95	1.27	0.62	0.83	0.77	0.29	0.23	0.09	0.03	0.07	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.14	0.06	0.22	0.02
最大値	6.28	4.92	1.46	2.51	6.50	1.88	0.72	0.19	0.10	0.17	0.01	0.16	0.08	0.12	0.03	0.01	0.07	0.35	0.16	0.39	0.04
最小値	0.01	0.01	0.35	0.10	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.07	0.01
変動係数	82.7	114.7	77.5	83.6	176.5	116.7	69.3	47.3	52.1	66.3	101.5	165.4	63.6	90.0	39.9	75.3	83.8	64.5	69.8	61.2	54.9
試験体数	84	69	5	84	64	68	84	46	84	23	7	20	64	84	34	10	17	40	13	5	14

表 3-3 からわかることはまず平面、深度方向に Gr、SD、その混合物である Mix など
が適当に分布、堆積していることである。不法投棄という形態からも当然の結果と
言えるが、これらの処理を考えた場合、現場の状況ともあわせて豊島廃棄物を分類種
毎に掘り出し分別することは不可能と思われた。

化学成分の分析結果からも約 30 種の元素が検出され多種の不法投棄廃棄物で構成

される豊島廃棄物の特徴を示している。サンプル全体の平均値からみると主要成分は SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO であり、この成分で全体の 80% を占めている。この四成分の変動係数を比較すると最も小さい値を示したのは Al_2O_3 の 29.3% であり、最大値 25.5%、最小値 4.5% という値と共に次項で検証する Al_2O_3 を一定とした四成分平衡状態図での熔融処理性評価の有効性が示唆された。花崗岩系の SiO_2 と Al_2O_3 の測定値の平均値はそれぞれ 65.7%、20.0% で全体の 80% 以上を占め、 Fe_2O_3 、 CaO はそれぞれ 3.3%、1.5% と小さい値を示した。それに反し、SD は相対的に SiO_2 と Al_2O_3 の含有割合が小さく Fe_2O_3 、 CaO の含有率が大きくなっており、 MgO 、 CuO の含有率も高いことから花崗岩系に比べて多成分系といえる。

熔融温度の測定結果は、M60 熔融温度として 1100℃ から 1500℃ 以上まで広い範囲を示し、その中で大まかに花崗岩系は高温、SD 系は低温という傾向を示している。

3.2.2 豊島廃棄物の四成分平衡状態図による評価

一般的に廃棄物の熔融処理性に関する指標としては CaO/SiO_2 に代表される塩基度がよく使われる。しかしながら塩基度指標は鉄鋼スラグなどの限られた組成範囲のものに対しては有効であるが、種々の元素、鉱物で構成される廃棄物の熔融処理性について管理指標として使うことには限界がある¹⁸⁾。そこで本項では前節で提案した四成分平衡状態図 (SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO の四成分系について比較的成分変動の少ない Al_2O_3 含有率を一定とした SiO_2 - CaO - FeO 平衡状態図) により豊島廃棄物の熔融処理性を評価することとした。

(1) 塩基度指標による熔融性の評価

表 3-3 に示した測定値において CaO/SiO_2 の塩基度と M60 熔融温度との関係を図 3-11 に示す。塩基度は最大 1.8 最小 0.005 の範囲にあり平均値 0.23 という数値が得られ、全体的に塩基度が上昇すると M60 熔融温度が低下していくという傾向を示しているが、同じ塩基度数値に対し M60 熔融温度の範囲は約 200℃ あり熔融処理運転に対する指標としては使えない。熔融処理においては経済的な運転から M60 熔融温度を 1300℃ 以下 (目標 1260℃ 以下) にする必要があり、200℃ の変動幅では管理ができないためである。

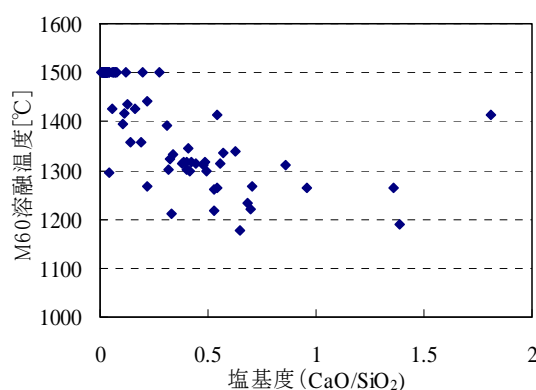


図 3-11 塩基度と M60 熔融温度

(2) 四成分平衡状態図による溶融性評価

四成分平衡状態図による廃棄物の溶融処理性の評価はまず廃棄物の成分分析結果から四成分平衡状態図上にその位置をプロットすることから始まる。前節、表 3-2 で示した計算方法で成分を A : Al_2O_3 、B : SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、C : CaO 、 MgO 、 ZnO 、 BaO 、 SrO 、D : FeO 、 K_2O 、 Na_2O の 4 グループにまとめ、これらの数値から四成分平衡状態図上へのプロット位置を決める。表 3-3 の試料について計算し、四成分平衡状態図上にプロットすると図 3-12～3-16 になる。

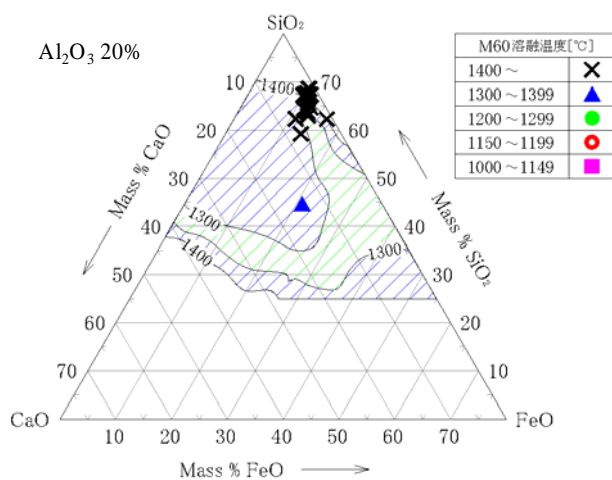


図 3-12 花崗岩系の四成分平衡状態図

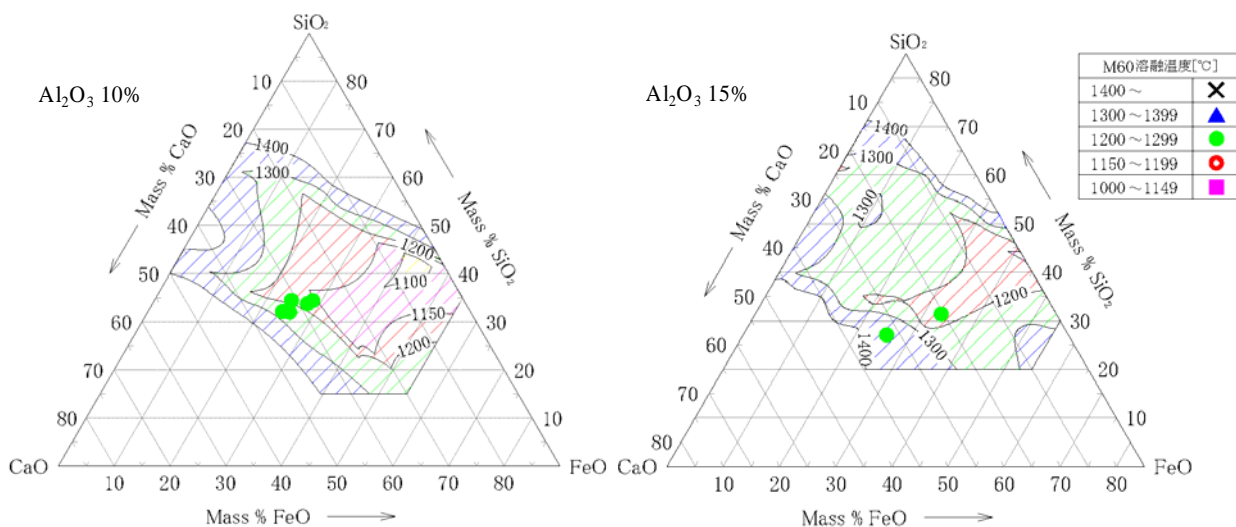


図 3-13 SD 系の四成分平衡状態図

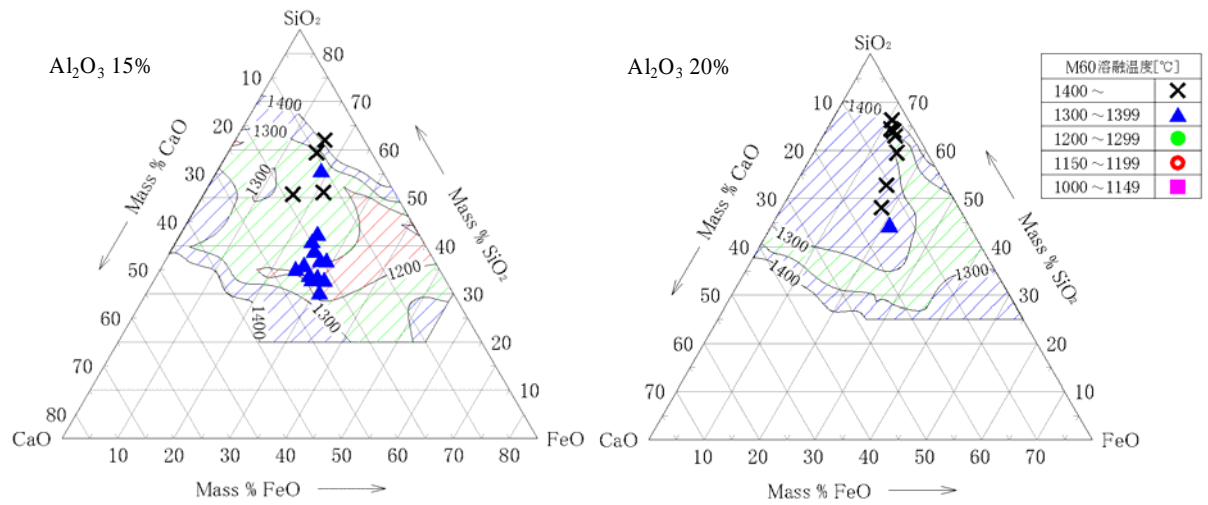


図 3-14 花崗岩系と SD 系の混合物の四成分平衡状態図 (M60 溶融温度表示)

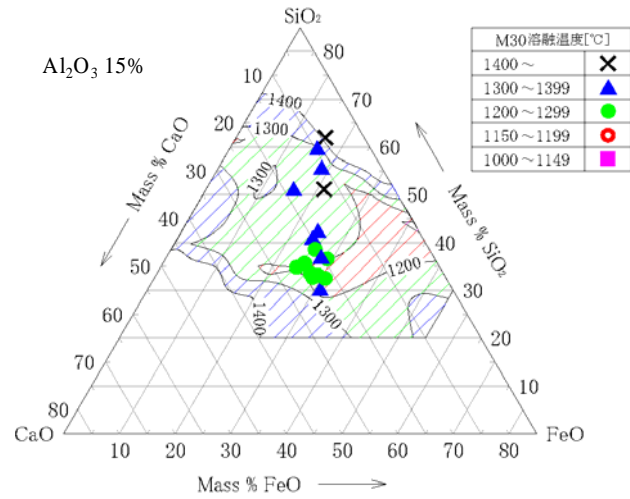


図 3-15 花崗岩系と SD 系の混合物の四成分平衡状態図 (M30 溶融温度表示)

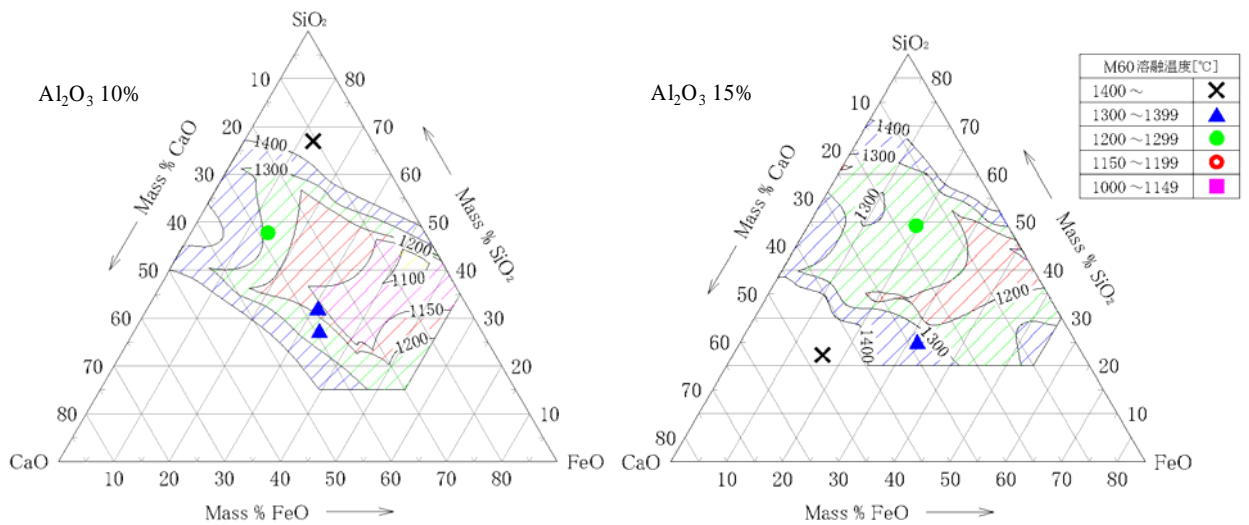


図 3-16 その他の試料の四成分平衡状態図

図 3-12 は表 3-3 において花崗岩系と分類されたものの四成分平衡状態図へのプロットであり、図 3-13 は SD 系、図 3-14、3-15 は花崗岩系と SD 系との混合物、図 3-16 はその他と分類されたものである。

図 3-12 から明らかなように、花崗岩系廃棄物は SiO_2 60～70%、 CaO 10%以下の狭い範囲に分布し、その M60 溶融温度はいずれも 1500°C を超えている。図 3-13 に示した SD 系は SiO_2 が 30～40%、 CaO 20～35%、 FeO 20～35%と花崗岩系に比べて広い範囲に分布し、その M60 溶融温度は $1220\sim 1344^\circ\text{C}$ で四成分平衡状態図での温度分布におおむね合致している。花崗岩系と SD 系の混合物をまとめた図 3-14 は M60 溶融温度のプロット値と四成分平衡状態図での温度分布とは違いが見られる。すなわち M60 溶融温度の測定値が四成分平衡状態図の温度に比べて約 100°C ほど高いことである。参考のため M60 溶融温度の代わりに M30 溶融温度をプロットした図 3-15 もあわせて示したが、この場合でも四成分平衡状態図の温度分布より高い温度を示している。

この原因について花崗岩に含まれる石英 (SiO_2) などの鉱物の溶融温度測定方法に対する影響が考えられる。廃棄物に鉱物が含まれると溶融過程においては鉱物の結晶崩壊が重要であり、そのための温度・時間が余分に必要になってくる。溶流度による溶融温度測定方法は、試料を磁性ボートに入れ設定温度に制御されたマッフル炉に 15 分間投入した後、炉外に取り出し、溶融によって流下した長さを評価する方法であるので、ある設定温度で溶流度測定に至らなかった場合、その上の温度が必要とされる。

表 3-6 は鉱物の含有割合が溶融温度に与える影響を把握するため豊島廃棄物を混合・均質化し、それを灰化した試料に花崗岩を混合比 30%まで添加し、その混合物に対し溶流度測定を行った結果と、同じ混合物を予め 1400°C で溶融しスラグとした試料を溶流度測定した結果とを比較したものである。同じ試料であっても一度溶融し結晶をなくした、すなわちガラス化した試料は結晶を含んでいる試料よりも M60 溶融温度が低く測定され、また結晶の多い試料は少ない試料より M60 溶融温度が高くなっている。これらから廃棄物の溶融性評価には元素の構成比率のみならずその鉱物組成が重要であることがわかった。

表 3-6 結晶化物の溶流度に与える影響調査結果

均質化物と花崗岩の混合比	均質化物と花崗岩		スラグ		温度降下	
	M30溶融温度 [$^\circ\text{C}$]	M60溶融温度 [$^\circ\text{C}$]	M30溶融温度 [$^\circ\text{C}$]	M60溶融温度 [$^\circ\text{C}$]	M30溶融温度 [$^\circ\text{C}$]	M60溶融温度 [$^\circ\text{C}$]
100:0	1196	1254	1127	1222	69	32
95:5	1205	1253	1150	1217	55	36
90:10	1217	1285	1148	1198	69	87
80:20	1238	1338	1175	1268	63	70
70:30	1264	1342	1200	1286	64	56

3.2.3 融点降下実験結果

前項までに述べてきたように、豊島廃棄物はその特質として成分変動が大きく、その変動によって溶融温度も大きく影響されている。安定的な溶融処理を目指すためには溶融温度 (M60 溶融温度) を 1300°C 以下、望ましくは 1260°C 以下にする必要があ

る。四成分平衡状態図からの考察から高融点の廃棄物は成分調整によって低融点ゾーンに持っていくことが重要である。

表 3-7、図 3-19 は融点降下材として CaCO_3 、 Fe_2O_3 を用いた融点降下実験結果を示している。1300℃以上の溶融温度を示していた廃棄物は四成分平衡状態図における低融点ゾーンに入るよう成分調整した結果全てのサンプルで 1300℃以下になった。溶融温度の調整が目的である場合は必ずしも一般的に言われる塩基度 1.0 にする必要がないことが確認された。

表 3-7 融点降下実験結果

試料No.	原試料融点		融点降下材添加率		添加後の試料融点	
	M30溶融温度 [℃]	M60溶融温度 [℃]	CaCO_3 [%]	Fe_2O_3 [%]	M30溶融温度 [℃]	M60溶融温度 [℃]
91	1500	1500	35	15	1217	1234
105	1500	1500	35	15	1215	1231
108	1408	1436	25	0	1226	1260
123	1500	1500	35	15	1216	1233
130	1500	1500	35	15	1176	1196
132	1286	1318	5	0	1257	1276
135	1279	1318	5	0	1222	1261

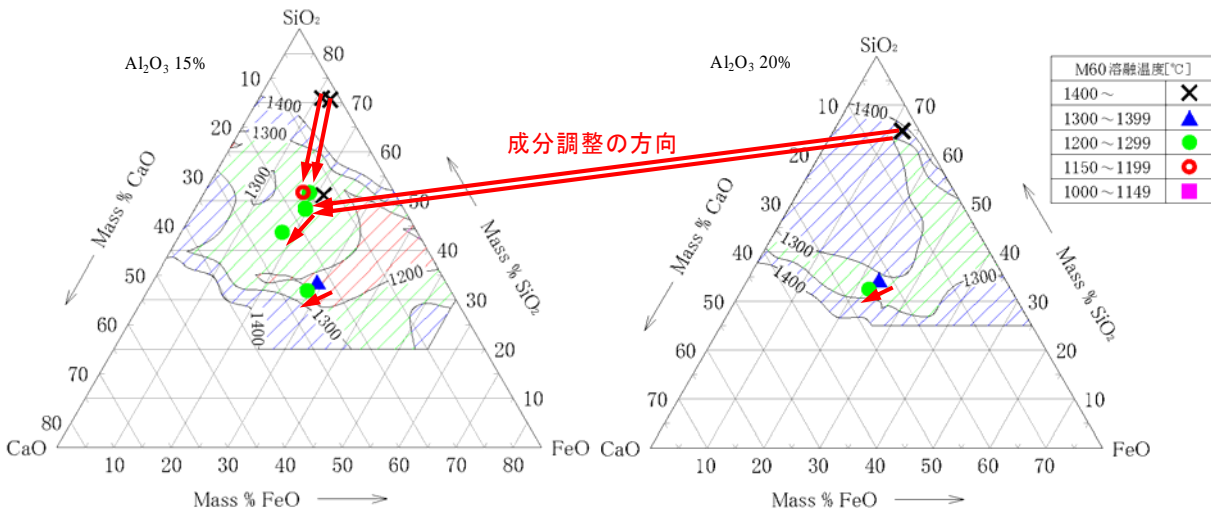


図 3-19 融点降下実験結果

3.2.4 四成分平衡状態図による豊島廃棄物均質化の効果

豊島廃棄物は先述したように多種の廃棄物によって構成されているため、溶融処理にかかわる 4 つの因子、すなわち大きさ、含水率、可燃物量（発熱量）、灰分性状の全てが大きく変動する。この廃棄物の安定的な溶融処理のためには不足成分の添加を含めた均質化が唯一の方法であり、結果として灰分組成を四成分平衡状態図における低融点ゾーンに入るようにしなければならない。本項ではその具体的な均質化方法を紹介し、その結果もあわせて記述する。

豊島における均質化方法を溶融処理プラントのフローと共に図 3-20 に示す。

The diagram illustrates the waste-to-energy process at the Naoshima plant, starting from waste collection on Teshima Island and ending with the utilization of various by-products.

Waste Collection and Initial Processing:

- Teshima Island:** Waste is collected from a landfill site (metals, rocks, etc.) and a pier for wastes.
- Intermediate treatment plant:** Waste is sorted into **Teshima wastes and soil** and **Non-melting materials**.
- Special pre-treatment plant:** Waste undergoes washing/cutting, etc., before being sent to the main processing area.

Main Processing Flow:

- Teshima wastes and soil:** This stream goes through a **Rough separator/crusher**, a **Screen**, and a **Crusher**. It then enters a **Rotating surface melting furnace (2 units)**.
- Non-melting materials:** These materials go through a **Magnetic separator** and a **Rotary kiln furnace**.
- Boiler:** Both the melting furnace and the rotary kiln feed into a **Boiler**, which generates steam.

Steam and Power Generation:

- The boiler feeds into a **NaOH** facility.
- The process continues through a **Cooling water** stage, a **Ca(OH)₂ activated carbon** stage, and a **Catalyst tower**.
- The final output is **Induced draft fan** and **Stack**.

By-Products and Utilization:

- Non-melting materials pit:** Materials from the rotary kiln are sent here.
- Crane:** Used for moving materials from the pit to a **Rotary kiln furnace**.
- Magnetic separator:** Separates materials from the non-melting materials pit.
- Foreign materials:** These are sent to a **Slag pit**.
- Slag pit:** Contains slag from the melting furnace.
- Slag yard:** Where slag is stored.
- Ferrous materials:** These are sent to a **Separator**.
- Copper/Aluminum:** These are sent to a **Separator**.
- Effective utilization:** Both ferrous and copper/aluminum materials are effectively utilized.
- Variable materials are recovered:** Materials from the separator are recovered.
- Fly ash storage:** Fly ash is stored and then used for **Equipment for turning fly ash into slurry**.

図 3-20 豊島廃棄物の処理フロー

均質化の効果を図 3-21 に示す。

掘削前の段階で水分、発熱量、M60 溶融温度で大きな変動範囲であったものが、例えば水分においては 25~30%に、M60 溶融温度は 1300℃以下に制御されている。

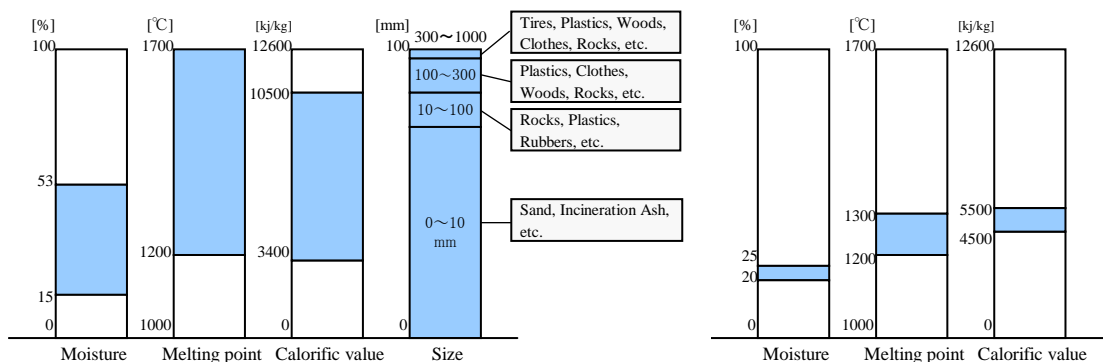


図 3-21 豊島廃棄物などの分析値（掘削前）

（掘削・均質化後）

図 3-22 は平成 16 年度の均質化物全 68 ロットとそれを溶融処理したときに生成された溶融スラグの四成分平衡状態図上での位置を表したものである。均質化の方向は成分調整材（石灰）の添加率が少なく溶融温度の低い方向、すなわち四成分平衡状態図上での CaO/SiO_2 が 0.4 の線上周辺を目標としている。結果として均質化物は Al_2O_3 10% の面において SiO_2 50~60%、 CaO 20~30%、 FeO 10~20% の狭い範囲に入っており、それを受けて溶融スラグの成分範囲も安定していることがわかる。豊島廃棄物の溶融処理において生成される溶融スラグなどは全て有効利用することが義務づけられ、そのため溶融スラグに対しては安全性のみならずコンクリート用骨材としての物理的な基準が全 20 項目規定され、その全てを満たすことが要求されている。平成 15 年 9 月の本格稼動以来今日まで溶融スラグの品質を管理できていることは豊島廃棄物の四成分平衡状態図による均質化によるところが大である。

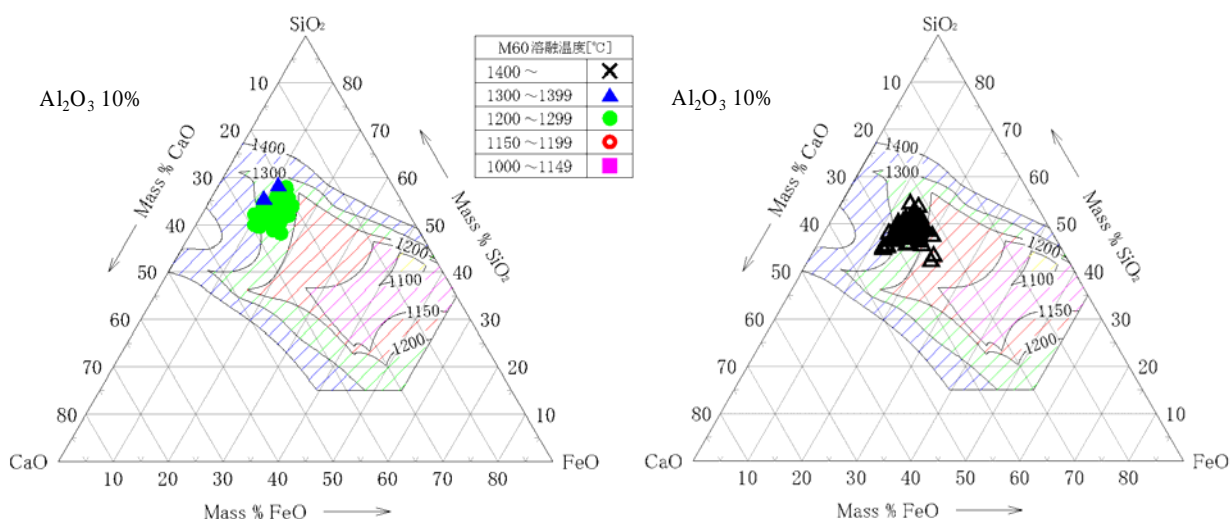


図 3-22 均質化物とスラグの四成分平衡状態図上での位置

3.2.5 まとめ

本項での研究成果をまとめると以下になる。

- (1) 廃棄物の熔融処理特性を表す指標として $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ 四成分での Al_2O_3 を一定とする平衡状態図（四成分平衡状態図）を利用して豊島廃棄物の熔融性を評価した。その結果、種々の廃棄物によって構成される豊島廃棄物の熔融性を四成分平衡状態図で評価できることを確認した。
- (2) 廃棄物の熔融処理性は元素の構成比率のみならず含まれる鉱物の結晶性にも影響され、結晶の多い廃棄物ほど熔融温度が高くなることがわかった。
- (3) 熔融温度の高い廃棄物に対し融点降下を試みる場合、四成分平衡状態図によって添加物を選定する方法の有効性が確認された。

3.3 まとめ

本章の研究結果をまとめると以下になる。

- (1) 廃棄物の熔融処理特性を表す指標として $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ 四成分での Al_2O_3 を一定とする平衡状態図（四成分平衡状態図）を提案しその適用性を評価した。その結果 CaO/SiO_2 に代表される塩基度指標より四成分平衡状態図の方がより汎用性があることを確認した。
- (2) 四成分平衡状態図を利用して豊島廃棄物の熔融性を評価した結果、種々の廃棄物によって構成される豊島廃棄物の熔融性を四成分平衡状態図で評価できることを確認した。
- (3) 廃棄物の熔融処理性は元素の構成比率のみならず含まれる鉱物にも影響されることがわかった。

多成分系の廃棄物をできるだけ簡単な指標でその熔融性を評価するという最初の目的は四成分平衡状態図の提案という形で達成されたと考えるが、それだけで十分とはいえず、次の3点の課題が残っていると考え今後の研究課題である。

- (1) 四成分平衡状態図は直接的な実験によって得られたものでないため今後、実験・調査の結果の反映によってその熔融温度分布をより汎用性のあるものにしていくべきこと。
- (2) Na、K、Mgなどの含有割合が低くても熔融温度に強い影響を及ぼす元素の取り扱いが今後の重要な課題であること。
- (3) 熔融処理特性は熔融温度と粘性で代表されるが熔融温度に比べて粘性に関するデータ・解析が少ないため今後実験等で補完されていくべき。

参考文献

- 1) 吉野敦志、桃井清至、小松俊哉：焼却灰主灰の変動が熔融特性とスラグ品質に及ぼす影響、第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.588-590(1999)
- 2) 中澤克仁、片山恵一、坂村博康、安井至：紙燃焼灰の熔融化処理における環境的評価、第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.832-834(2002)
- 3) (社)日本産業機械工業会 エコスラグ利用普及センター：循環社会の輪をつなぐごみと下水の熔融スラグ（エコスラグ）有効利用の課題とデータ集（2005年度版）(2005)
- 4) Ernest M. Levin, Carl R. Robbins and Howard F. McMurdie : Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement, The American Ceramic Society, INC(1969)
- 5) 平戸瑞穂、二宮善彦、浅見政彦：石炭灰分の熔融性に関する基礎研究（Ⅱ）、燃料協会誌、Vol.65、No.9、pp.756-762(1986)
- 6) 福井寿樹、中塩信行、磯部元康、大竹敦志、涌井拓治、平林孝圀、中島幹男：雑固体廃棄物の熔融固化体製作条件に関する調査・検討（受託研究）、JAERI-Review 2000-033、p.82、日本原子力研究所(2001)
- 7) Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) , Slag Atlas 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, ISBN 3-514-00457-9

- 8) 阿部清一、上田誠一郎、上林史朗：下水汚泥の溶融処理、再生と利用、Vol.7、No.25、p.55(1984)
- 9) 村上忠弘、石田貴、鈴木和美、角田幸二、笹部薫：汚泥溶融に係る指針の検討、下水道協会誌、Vol.25、No.300、p.32 (1989)
- 10) 平岡正勝：下水汚泥溶融技術の沿革、下水道協会誌、Vol.26、No.307、p.2(1989)
- 11) 山岸一雄：廃棄物溶融技術の現状と課題、都市と廃棄物、Vol.30、No.12、p.21(2000)、Vol.31、No.1、p.23(2001)
- 12) 藤本忠生：廃棄物の溶融処理とその実用化に関する研究、大阪大学学位論文、(1998)
- 13) 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課監修 財団法人廃棄物研究財団編：特別管理廃棄物シリーズⅢ、特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル、化学工業日報社、pp.104-107(1993)
- 14) А.А.ГИММЕЛЬФАРБ：ВЯЗКОСТЬ ШЛАКОВ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$, ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР(1968)
(ギムメリファルブ： $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ 4成分系スラグの粘性、ソ連科学アカデミー研究紀要 金属、1968年、No.2)
- 15) 公害等調整委員会調停委員会：豊島産業廃棄物水質汚濁被害等調停申請事件に係る調査検討結果報告書(1995)
- 16) 花嶋正孝、高月紘、中杉修身：廃棄物の不法投棄による環境汚染－豊島の事例－、廃棄物学会誌、Vol.7、No.3、pp.208-219(1996)
- 17) 長谷川修一、斉藤実：讃岐平野の生い立ち、アーバンクボタ、vol.28、pp.52-59(1989)
- 18) 村上忠弘、石田貴、鈴木和美、角田幸二、笹部薫：汚泥溶融に係る指針の検討、下水道協会誌、Vol.25、No.300、p.32 (1989)

第4章 回転式表面溶融炉内における微小粒子の挙動に関する考察

第2章で論じたように、溶融処理の究極の目的が廃棄物中に含まれる微量有害元素を分離するというものであるならば溶融炉からの飛散を防止すべきである。しかしながら飛散に関する研究事例は少ない。これは飛散現象が化学的な現象ではなく物理的な現象でかつ溶融炉型式に依存し一般性がないことが原因と考えることができる。溶融炉型式の飛散現象に対する特性は第2章に紹介している。本章においては回転式表面溶融炉における微小粒子の挙動、すなわち飛散現象について理論と実測の面から考察を加える。常温状態での溶融炉内における微粒子の挙動は高温の運転状態でも保持されるとして理論的な解析は常温状態で行った。高温の運転状態での炉内風速等の測定は不可能であるため飛散現象の確認は SiO_2 、 Al_2O_3 の物質収支から求めた。

4.1 回転式表面溶融炉の構造と特徴

4.1.1 回転式表面溶融炉の構造

図4-1に回転式表面溶融炉の構造を示す。

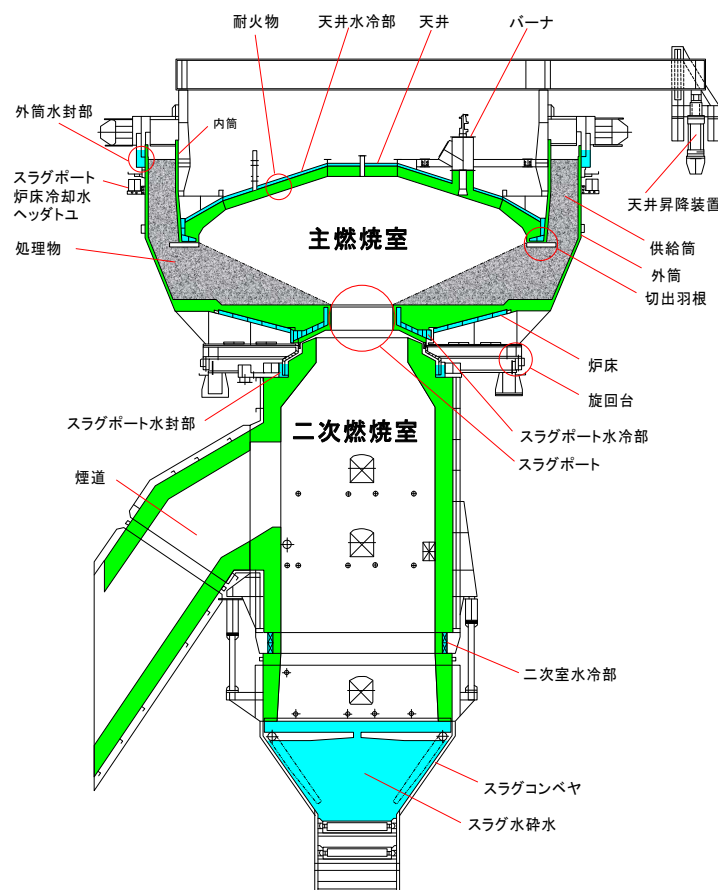


図4-1 回転式表面溶融炉の構造

回転式表面溶融炉は主燃焼室と二次燃焼室とで構成され、主燃焼室は炉天井・内筒部と炉床・外筒部とで造られている。外筒と内筒との間の空間を供給筒と呼び、処理対象物の一時貯留・供給の機能がある。炉床・外筒部は1時間に0.5～1.5回転すると

いう緩速回転で供給筒内の処理対象物を移動・分配している。内筒下部には『鋤』の形状に似せた切出羽根が供給筒方向に円周上 24(12 または 6)本取り付けられており、炉床・外筒部が回転するとこの羽根により供給筒内の処理対象物が炉内に切り出されていくことになる。供給筒への投入口は 1 ないし 2 箇所であるが、炉内への投入口は 24 箇所あるということになる。炉内に切り出された処理対象物は自身の安息角で炉中心に向かって斜面を造り、その結果主燃焼室は上面、炉天井・内筒部、下面、処理対象物とで構成されたそろばん玉状の空間となる。

熔融処理のために必要な加熱用バーナは炉天井に 1 ないし複数 (3 または 6) 本設けており、運転開始はこのバーナの着火から始まる。着火時は炉を回転せず静置状態で行いそのまま昇温、1250℃程度になって熔融が始まると炉を回転し始める。熔融し流下した熔融面の部分は安息角が小さくなるため新たな処理対象物が入りやすくなり、切出羽根の作用も含め新たな処理対象物が流下した熔融面上に供給される。熔融したスラグは熔融面を流下し炉床の中心部に集まり、そこに設けられた円形の開口部 (スラグポート) から二次燃焼室に排出されるようにしている。二次燃焼室の役目は熔融スラグと排ガスの分離であり、熔融スラグは二次燃焼室下部に設けられたスラグ排出装置 (スラグコンベヤ) 付きの水槽 (スラグピット) に落下、排ガスは二次燃焼室横部に設けられた二次煙道に導かれるようになっている。

4.1.2 回転式表面熔融炉の特徴

回転式表面熔融炉の特徴は、①構造的な面からは安全であること ②断熱性に優れた少ない燃料で昇温できること ③熔融炉内において受熱面の割合が大きく全輻射熱の中で熔融に使われる熱量が大きいこと ④熔融スラグが耐火物に接触する部位が少ないため補修頻度が小さいこと、であり、熔融運転の面からは、①処理対象物性状に対する制限が少ないこと ②運転が簡単で緊急時対応に気を使わないでよいこと ③ショートパス流れがないためダイオキシン類や窒素酸化物発生量が少ないこと ④供給が蟻地獄方式であるため安定かつ供給量に自己調節機能があること、などである。

(1) 安全性

熔融炉の機能の中で最も重要な機能が爆発に対する安全性である。爆発は熔融炉内での不完全燃焼などでも引き起こされるためその可能性をゼロにすることは難しく、規模の大小に関わらず爆発に対する安全性を確保しておかねばならない。回転式表面熔融炉では回転のための水封装置が爆発時の安全弁の役目を兼ねている。水封深さは 100mm であるため、炉内圧が 100mmH₂O すなわち 9.8×10^{-4} MPa 以上になると水封が破れて炉内の圧力を炉外に逃がすことができる。水封の面積は主燃焼室断面積の約 1/3 であるため、防爆弁としては十分な大きさである。

(2) 断熱されている構造であること

熔融面から外筒方向への熱の逃げは 500mm 以上ある処理対象物層の断熱性で非常に少なくなっている。外筒表面温度は雰囲気温度+10℃程度であり、素手で触ることができる。

炉天井は耐火物と水冷のジャケットで構成され、耐火物の厚みによって熱伝導を押さえている。また主燃焼室内は 1300℃程度の高温となるため、開口部があるとそこから輻射線で熱が逃げる。回転式表面溶融炉での外部に向かう開口部はスラグポートのみであり、その溶融面積に対する開口比率は 2～3%と小さいため、ここからの輻射損失は投入熱量の 5%程度と非常に少ない。

(3) 受熱面割合が大きい

溶融炉室内の全表面積に対する受熱面積の割合が大きくなるほど熱効率がよくなる。

矩形の固定床表面溶融炉では 1 面の受熱面に対し 5 面の反射面ができ、炉室内全表面積に対する受熱面の割合は 30%以下となるのに対し、回転式表面溶融炉の主燃焼室は図 4-1 で示したように球形であるため、主燃焼室内全表面積に対する受熱面積の割合は 50%近くになる。

(4) 溶融スラグと接触する耐火物が少ない

耐火物の耐久性に関する主要な因子は、温度によるものと化学反応性によるものの 2 因子である。温度による因子は耐火温度と耐スポーリング性があり、耐火温度に対しては使用温度以上の耐火度をもつ材質の耐火物を選定すればよく、またスポーリングに対しては運転方法においてスタートアップ、シャットダウンの回数を少なくすることや、その際に時間をかけて急激な温度変化を与えないようにすること、あるいはスポーリングに強い材質の耐火物を選定することなどで対応可能となる。しかしながら化学反応性によるものは処理の対象とするものが廃棄物であると、材質的に対応できるものが限定され、もしくはなくなってくる。化学反応を抑制するには処理対象物と耐火物の材質を同じものにするということが重要であるが、廃棄物の溶融スラグは全体的に酸性またはアルカリ性であっても微視的には酸性、中性、アルカリ性とその性質が変化している。それゆえ、どのような材質の耐火物を選定しても溶損するということになり、その保護のため水冷できる場合は水冷し、電気炉の場合のように安全上水冷できない場合は消耗部位としての取り扱いになる。

溶融炉の構造上、溶融スラグと接触する耐火物部位が少ないほど溶損する量または水冷による熱損失量が少なくなる。回転式表面溶融炉での溶融スラグと耐火物の接触部位はスラグポート部の一部のみであるため、全体の耐火物部位に比べて非常に少ない面積となっている。

(5) 処理対象物の性状における制限が少ないこと

回転式表面溶融炉においては基本的に安息角が得られるものであれば炉内に供給・処理できる。大きさは供給筒でのブリッジ現象を生じない大きさ、概ね 30mm 以下であれば焼却飛灰のような粉体でも供給できる。焼却残渣というような灰性状のものだけでなく廃プラなどの可燃物も供給でき、かつ水分を含んでいてもよい。

構造的には炉天井が上下に昇降できるようになっているため破碎した廃プラのようなバルキーなものを供給する時は炉天井を高く設定し、逆に飛灰のような粉体を供

給する時は低めに設定できるようになっている。

処理対象物中に可燃物が増えてくると全体の発熱量が上がり、熔融温度を維持するための燃料使用量が低減されるという効果も発揮できる。

(6) 運転が容易

回転式表面熔融炉の炉内には緊急時保護が必要な機器、装置がないため運転が非常に容易である。

スタートアップ操作はバーナ着火・昇温後設定温度に達したら熔融が始まり、その時点で炉床・外筒部を回転させ新たな処理対象物を供給するということが全てであり、必要な時間は 20t/日程度の熔融炉で 5～8 時間、100t/日程度の大型炉で 24 時間程度である。

シャットダウンは熔融炉の回転を止め新たな処理対象物の供給を停止し、バーナを使用している場合は 1100℃程度まで降温したのちバーナを停止する。したがって停電などの緊急時においても自動的に炉の回転とバーナが停止になるだけであり、特別の操作は必要としない。炉内に流下中のスラグは粘性がなくなった場所でそのまま固化する。再度スタートアップする場合、その部分を撤去するなどの作業は一切不要であり、固化した状態から通常のスタートアップ操作で昇温していくだけでよい。電気炉やコークス炉のように炉内でのスラグ固化防止対策は不要である。

(7) ショートパス流れがないこと

主燃焼室からの出口はスラグポート 1 ヶ所であり、この小さな開口部から排ガス・スラグが二次室に出て行く。この効果としては、まず最も高温部分のスラグポートをショートパスなしで排ガスが通過するため高温暴露によるダイオキシン分解能が高く、この段階でのダイオキシン類濃度は 0.1ng-TEQ/Nm^3 以下である。次に高温の排ガスとスラグが併流して通過するため、高温排ガスからスラグに伝熱しスラグ固化によるスラグポート閉塞などの現象が生じにくく、また閉塞防止用のバーナを不要にしている。

スラグポートで出口を絞っていることで主燃焼室における雰囲気調整が容易になり、主燃焼室においては還元雰囲気、二次燃焼室で完全燃焼という二段燃焼が行え、スラグ中鉛含有量の低減、窒素酸化物（NOx）の発生抑制に効果がある。

(8) 供給が蟻地獄方式であるため供給量に自己調整機能があること

回転式表面熔融炉における処理対象物の炉内への供給は、処理対象物の安息角を別にするると供給口高さ（切出羽根と炉床との間の高さ）と炉の回転数で行われる。しかしながら回転数と供給量の関係は全くの比例関係ではなく、例えば一定の回転数であっても熔融処理量が大きい場合、熔融面の角度が大きくなって少ない回転数でも多く供給されることになり、逆に熔融処理量が少ないと炉内に処理対象物が多く残るため、その背圧で炉内への供給量が少なくなる。回転式表面熔融炉における供給は、例えば熔融面上部に設けた供給口から直接的に処理対象物を落下・供給するという方法ではなく、処理対象物の安息角を利用した静的な蟻地獄方式であるため、上述の機能を発揮できることになる。

4.2 飛散に関する理論的な考察

4.2.1 限界摩擦速度と終末沈降速度

粒子層の表面に沿って流体が流れ、その速度がある限界値以上になると表面の粒子は流れ方向に動き始める。速度が大きくなるほど粒子の移動速度とその量が増大し、ついに浮遊して連続的に飛散、輸送されるようになる。

固体層表面の粒子が風によって動き始める時の限界摩擦速度 u は Bagnold により(1)式で与えられている^{1, 2)}。ただし微細な粒子に関しては以下の式の限りではない^{1, 3)}。

$$u = 0.1 \times \{(\gamma_s / \gamma_a - 1) \times g \times D\}^{0.5} \dots\dots\dots (1)$$

u : 限界摩擦速度 [m/s]

γ_s : 粒子の真密度 [kg/m³]

γ_a : 空気の密度 [kg/m³]

g : 重力加速度 [m/s²]

D : 粒子径 [m]

粒子が中空にある場合、粒子が風によって飛散し続ける時の終末沈降速度 u は(2)、(3)、(4)式で表される⁴⁾。

$$u = g \times D^2 \times (\gamma_s - \gamma_a) / 18 \mu \quad \text{Ar} < 104 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$u = D \times \{4 \times g^2 \times (\gamma_s - \gamma_a)^2 / (225 \times \gamma_a \times \mu)\}^{0.33} \quad 104 < \text{Ar} < 8.78 \times 10^4 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$u = \{3 \times g \times (\gamma_s - \gamma_a) \times D / \gamma_a\}^{0.5} \quad 8.78 \times 10^4 < \text{Ar} < 3 \times 10^9 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{Ar} = D^3 \times \gamma_a (\gamma_s - \gamma_a) \times g / \mu^2$$

μ : 流体の粘度 [kg/m/s]

(1)～(4)式から限界摩擦速度、終末沈降速度に最も影響を与える因子は粒子径 D ということがわかる。熔融処理対象物を焼却残渣とした場合の粒子径の測定例を図 4-2 に示した。焼却残渣(焼却主灰と焼却飛灰の混合灰)粒度分布において 0.1mm 以下の割合が大きく、その原因が焼却飛灰であることがわかる。焼却飛灰の粒子径は概ね 0.05mm 以下である。

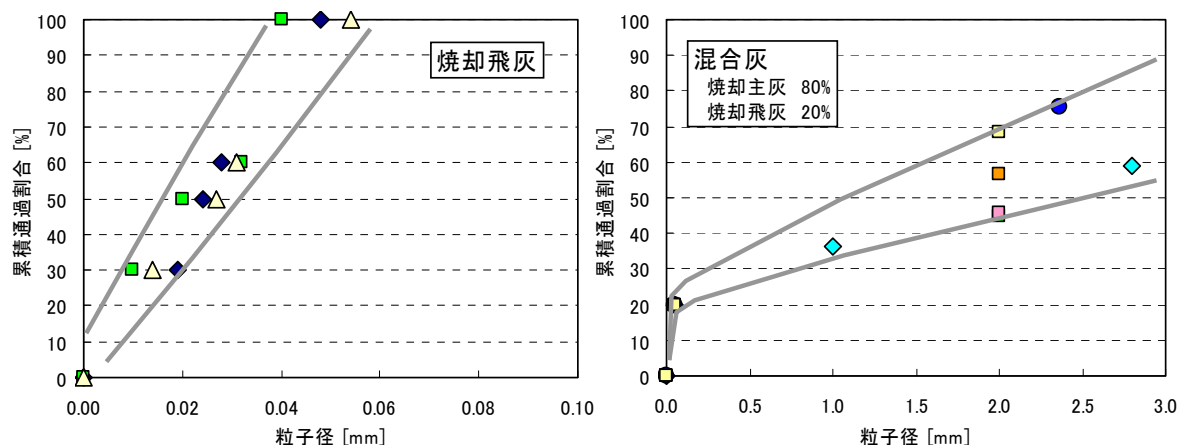


図 4-2 焼却飛灰と混合灰の粒度分布測定例

(1)式において γ_s に焼却残渣の物性値 2500kg/m^3 、 γ_a に常温空気の物性値 1.18kg/m^3 を与え、粒子径を 0.05mm 以上について計算した限界摩擦速度は図 4-3⁴⁾ における impact threshold の線にほぼ一致する。粒径が概ね 0.05mm を境にして粒径が大きくても小さくても限界摩擦速度は大きくなっていく。 0.05mm より小さい粒径で限界摩擦速度が大きくなっていくのは、細かな粒子は他の大きな粒子の間に埋もれ付着性などによって攪乱されにくいためと考えられている³⁾。

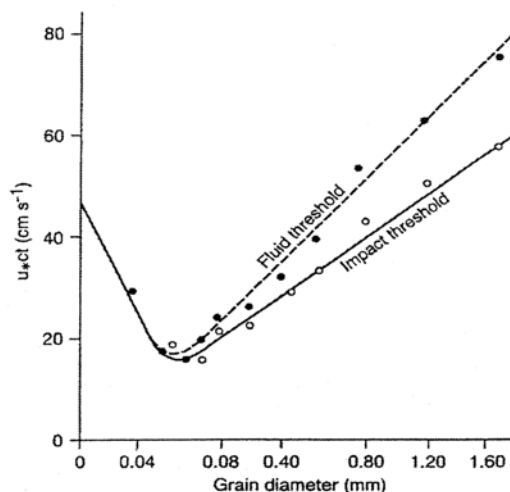


図 4-3 波動および衝突移動開始を示す限界摩擦速度と粒径との関係 (Chepil、1945)

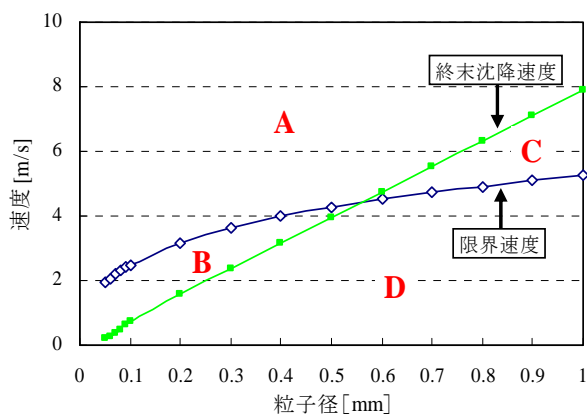


図 4-4 限界速度と終末沈降速度の計算

図 4-4 は粒子径 0.05mm 以上の粒子に対する終末沈降速度と限界速度との関係を求めたものである。終末沈降速度は(2)～(4)式に常温での焼却残渣、空気の物性値を与えて計算した。限界速度は固体表面から離れた風速を対象としたものであり、限界摩擦速度 u と限界速度 U との関係は Plandtl 式により(5)式のとおり表される⁴⁾。

$$U = 5.756 \times u \times \log (Z/Z_0) \dots\dots\dots (5)$$

- u : 限界摩擦速度 [m/s]
- Z : 固体層表面からの距離 [mm]
- Z_0 : 固体層表面の粗度長 [mm]

図 4-4 に示した限界速度は(5)式において(1)式で求めた限界摩擦速度 u を与え、固体層表面からの距離 Z を 100mm とし、固体表面の粗度長 Z_0 は粒子の大きさとしたものである。すなわち固体層表面から粒子が動き出さない風速（許容風速）を固体層表面から 100mm の位置での風速で与えたものである。

図 4-4 において粒子が中空にある場合、終末沈降速度以上すなわち A、B ゾーンの場合粒子はそのまま飛散し、逆に終末沈降速度以下（C、D ゾーン）の場合、粒子は飛び続けることができないことを示す。

粒子が固体層表面にある場合、限界速度以下（B、D ゾーン）であると粒子は動き出さず、終末沈降速度以下で限界速度以上（C ゾーン）であると粒子は動き出すが飛散せず、飛散するのは限界速度と終末沈降速度以上、すなわち A ゾーンにある場合のみである。

焼却残渣についての飛散性を研究した事例は少なく、花嶋⁵⁾ は焼却残渣を主原料とした混合材を覆土として利用することの可否を調べるため実験をしており、その実験の 1 つとして飛散性を取り上げている。供試体の表面から 15cm 上で風速が 16~18m/s となるよう調節し 5 分間だけ送風、下流に飛散した量を測定し飛散性を評価している。焼却残渣のみの場合、飛散量が著しく多いという実験結果を示しており、これから少なくとも焼却残渣に対する限界風速は 16~18m/s 以下となる。限界風速に関しては砂漠における飛砂の研究があり、飛砂限界風速について N.Lancaster (1985) がナミブ砂漠で 4.4m/s、M.ホリー (1983) が砂質土壌で 4.44m/s、吉崎ら (1994) は UAE 内陸の砂性裸地で約 4m/s と 4m/s 前後の数値を示している。

焼却残渣に関する終末沈降速度の研究に関しては、松藤ら⁶⁾ が埋立地における焼却残渣の飛散要因と防止方法を調べるため小風洞を用いた実験を行っている。その中で風速 3m/s の小風洞に乾燥灰を上部より投入、下流に設けた 3 つのサンプラで飛散した粒子を捕集するという実験を実施した。その結果 250 μ m 以下、特に 125 μ m 以下の粒子の飛散率が高いとしており、この条件（粒子径 125 μ m、風速 3m/s）は図 4-4 において A ゾーンにあることから、終末沈降速度以上で飛散が続くことと一致している。

図 4-4 から粒子径の小さなもの、すなわち焼却飛灰の粒子の飛散性を考察すると、粒径が 0.05mm 程度であるので粒子が固体層表面にある場合と中空にある場合とで飛散しないための最大風速（許容風速）に大きな差が生じることがわかる。粒子が固体層表面にある場合の許容風速は約 2m/s であるのに対して中空にある場合は約 0.2m/s となる。さらに小さい粒子が中空にある場合はより風速を下げなければ飛散してしまう。

このように焼却飛灰を例にとった場合、粒子が固体層表面にあるか中空にあるかで許容される風速は大きく異なることがわかる。

4.2.2 回転式表面熔融炉内での風速分布

回転式表面熔融炉の主燃焼室部分の構造を図 4-5 で示す。回転式表面熔融炉では被処理物を炉内全周から一様に炉内容融面上に連続して供給する。熔融面上の被処理物が溶けて流れ落ちた量を補うように矢印方向に被処理物を供給する方式であり、炉室

内の空間を経由しないため回転式表面溶融炉内での被処理物は風に対して固体層表面の粒子として挙動する。投入した廃棄物が投入時の形態を留めているのは炉内に供給された地点からバーナ直下までの地点である。その地点から出滓口（スラグポート）までは廃棄物は溶融スラグ化している。

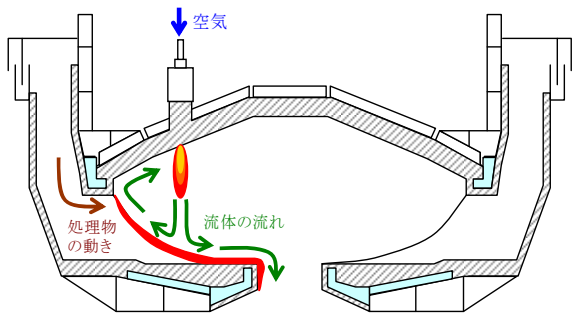


図 4-5 回転式表面溶融炉の構造

図 4-6 は回転式表面溶融炉内における流速分布を熱流体解析手法で求めたものである。使用した解析ソフトは 3 次元熱流体解析ソフト FLUENT version 6.2 である。解析条件は炉内径 8.5m（処理能力 100 t / 日相当）において必要な燃焼空気量（常温、流量 15000Nm³/h）を 6 本のバーナ口から与えるというものである。また実炉において図 4-6 の解析条件と同じ運転条件で測定した炉内流速を同じ図上にあわせて示している。

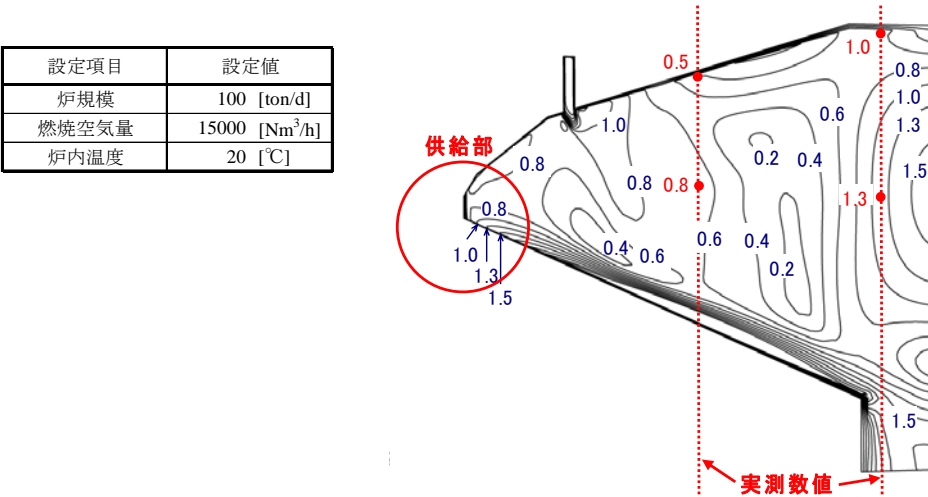


図 4-6 炉内における風速の解析例

実炉での測定のため測定ポイントが少ないが実測値と流体解析値とはよく合っており、これらの解析結果が供給部の風の流れに適用できるとすると供給部の流速分布は 1.5m/s 以下であり、固体層表面にある焼却飛灰が飛散しない許容流速 2m/s を下回る。粒子径 0.05mm での終末沈降速度は先述したように 0.2m/s 程度であるのに対し、供給部の空間風速は 0.6～0.8m/s であることから、被処理物を中空から供給する方式で

ある場合、微小粒子は容易に飛散することが予想される。回転式表面溶融炉の被処理物の投入方法は溶融室内空間を経由して投入する方法ではなく、溶融面上に溶融面安息角を利用し滑らしながら投入する方法であるため、炉内排ガスの影響をほとんど受けないと考えられる。

4.3 処理物の飛散状況の評価

4.3.1 飛散指標

排ガスの流れによって溶融炉内の被処理物が飛散し排ガスに同伴されることによって溶融飛灰の一部になることを本論文では飛散現象と呼んでいる。飛散の実態は溶融飛灰中の特定成分の含有量を調べることで判断できる。通常処理物中の Si (SiO_2)、Al (Al_2O_3)、Ca (CaO) は高沸点物質であることから、ほぼ全量がスラグ中に移行し溶融飛灰中にはほとんど移行しない。つまり溶融飛灰中に被処理物由来のこれらの成分が確認された場合は被処理物の飛散によるものと考えられる。ただし溶融飛灰中のカルシウムは排ガス処理のためにバグフィルタ入口で消石灰噴霧することもあるので、被処理物の飛散によるものと分離して推定することが難しい。したがって溶融飛灰中の Si+Al 濃度を被処理物の飛散状況の指標とすることが適当である。被処理物中の Si と Al がスラグと溶融飛灰に分配されたとすると、処理物灰分量を M、乾燥状態のスラグ量と溶融飛灰量を S、m とし、それぞれの Si、Al の含有割合(%)を添字 M、S、m をつけて表すと(6)式が成立し、飛散率 f (%)は(7)または(8)式で表現できる。また被処理物中の Si と Al 量を一定として K すなわち $K = M \cdot (\text{Si}_M + \text{Al}_M) / 100$ で表すと飛散率 f は(9)式となり、溶融飛灰中の Si+Al 量に比例することがわかる。さらに溶融飛灰中に占める飛散物の割合を fm とすると(10)式となる。

$$M \cdot (\text{Si}_M + \text{Al}_M) / 100 = S \cdot (\text{Si}_S + \text{Al}_S) / 100 + m \cdot (\text{Si}_m + \text{Al}_m) / 100 \quad \text{.....(6)}$$

$$f = m \cdot (\text{Si}_m + \text{Al}_m) / 100 / (M \cdot (\text{Si}_M + \text{Al}_M) / 100) \times 100 \quad (\%) \quad \text{.....(7)}$$

$$= m \cdot (\text{Si}_m + \text{Al}_m) / (S \cdot (\text{Si}_S + \text{Al}_S) + m \cdot (\text{Si}_m + \text{Al}_m)) \times 100 \quad (\%) \quad \text{.....(8)}$$

$$= m \cdot (\text{Si}_m + \text{Al}_m) / K \quad (\%) \quad \text{.....(9)}$$

$$\text{fm} = M / m \cdot f \quad (\%) \quad \text{.....(10)}$$

図 4-7 は(9)式において被処理物の Si を 16%、Al を 8%、溶融飛灰の発生量を被処理物灰分の 10%、30%として溶融飛灰中の $\text{Si}_m + \text{Al}_m$ と飛散率 f との関係を示したものである。溶融飛灰の発生量 10%は回転式表面溶融炉の場合を、溶融飛灰発生量約 30%はコークスを燃料とするシャフト炉を想定している。この図から溶融飛灰の被処理物に対する発生率が 30%で溶融飛灰中の $\text{Si}_m + \text{Al}_m$ が 10%の場合、飛散率は 10%以上になっていることがわかる。

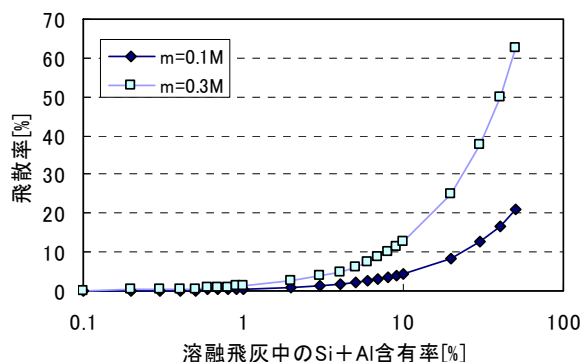


図 4-7 溶融飛灰中の Sim + Alm と飛散率の関係

4.3.2 回転表面溶融炉における飛散率と低沸点物質の挙動

表 4-1 は各種の焼却残渣や廃棄物を回転式表面溶融炉で溶融処理した際のスラグと溶融飛灰の生成量及び分析結果を示したものである。この表の下 の 2 行には前述した計算式で求めた飛散率 (f) と溶融飛灰中の飛散物割合 (fm) を示した。

表 4-1 飛散率と溶融飛灰中の飛散物割合

処 理 物		都市ごみ焼却灰と 焼却飛灰の混合物 (A)		都市ごみ焼却飛灰 (B)		都市ごみ焼却残渣と産業 廃棄物熱分解残渣の混合物 (C)		不法投棄廃棄物 (D)	
		スラグ	溶融飛灰	スラグ	溶融飛灰	スラグ	溶融飛灰	スラグ	溶融飛灰
生成物量[kg/h]		511	45	635	87	*1 33802[kg]	*1 5681[kg]	*2 17636[kg]	*2 1235[kg]
生成物成分分析	Si [%]	17.1	0.18	14.2	0.1	15.3	0.14	21.7	0.1
	Al [%]	6.9	0.27	7.5	0.1	8.1	0.03	4.5	0.05
	Ca [%]	18.8	0.64	19.2	0.2	19.9	3.34	17.0	16.3
	Fe [%]	6.0	0.07	2.1	0.38	5.8	0.04	11.3	-
	Na [%]	1.5	15.4	0.7	17.8	2.42	27.7	-	6.0
	K [%]	1.4	5.9	0.3	13.8	0.96	10.6	-	6.3
	S [%]	0.3	8.79	0.33	1.8	0.03	5.72	-	0.3
	Cl [%]	0.2	16.5	0.32	40.5	0.43	37.4	-	31.3
	Pb [mg/1g]	480	15500	110	15000	64	5100	-	55000
	Zn [mg/1g]	4600	88000	1200	25000	2000	19300	-	85000
飛散率[%]		0.16		0.13		0.12		0.04	
*3 溶融飛灰中の 飛散物割合[%]		2.0		1.1		0.8		0.6	

*1 : Cプラントにおける年間生成物量

*2 : Dプラントにおける6ヶ月分の生成物量

*3 : 処理物灰分量がスラグ量と溶融飛灰量の和であると仮定した数値

解析的な検討では飛散物はほぼゼロであるが、実測データからは被処理物によらず 0.1%前後の飛散率を示しており、かつ炉規模が大きくなるほど値は小さくなっている。これは炉規模が大きくなると被処理物の炉内への供給が安定するためと考えられる。各成分の移行率計算値からも Si、Al の溶融飛灰への移行率は 0.03~0.34%であり、他の成分に比べて非常に小さい値となっている。溶融飛灰の構成は主として溶融炉内での揮散物と酸性ガス中和物で構成されている。表 4-1 の A は酸性ガス中和の薬剤とし

て $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用した例であり、B は NaOH を使用した例である。

図 4-8 は表 4-1 に示した熔融飛灰構成成分を Si、Al、Ca、Fe の高沸点物質、NaCl、KCl の塩類、Pb、Zn の低沸点重金属とにまとめてあらわした図であり、その中で B の熔融飛灰の構成は塩類で 80%以上を占め、残りが Pb、Zn などになっていることがわかる。

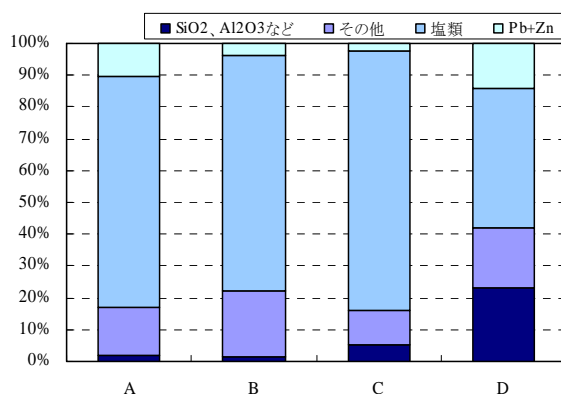


図 4-8 熔融飛灰の成分構成

この熔融飛灰を非鉄精錬工場で資源化处理、すなわち山元還元処理する場合を想定すると、NaCl、KCl などの塩類は容易に水洗処理で分離、海に放流することができ、相対的に有用金属である Pb、Zn の濃度は増し、非鉄精錬工程で污泥処理または熔融等の処理をしなければならない SiO_2 、 Al_2O_3 などが非常に少ないことから山元還元しやすい熔融飛灰ということができる。

4.4 まとめ

回転式表面熔融炉内における微小粒子の挙動をまとめると以下ようになる。

- (1) 微小粒子が固体層表面にあるか中空にあるかで飛散に対する許容風速が大きく異なり、微小粒子が固体層表面にある方が飛散しにくい。
- (2) 回転式表面熔融炉内の流速分布を流体解析で求め実測値と比較すると廃棄物が熔融されるまでのゾーンでは限界風速以下であった。
- (3) 実プラントでの高沸点物質 (Si、Al) の収支から飛散率を計算すると、廃棄物種によらず 0.1%前後と非常に低い値であった。
- (4) 回転式表面熔融炉からの熔融飛灰はそのほぼ全量が揮散物と排ガス中の酸性ガス中和のため投入された薬剤で構成されており、山元還元しやすい熔融飛灰といえる。

廃棄物処理における熔融処理の役割は減容、減量化からダイオキシン処理に移行し、さらに重金属の熱的な分離技術という側面からスラグの骨材利用、有用金属（低沸点重金属）の山元還元化に重点がおかれ、ある意味では廃棄物処理の究極的な目標である最終処分をゼロにする資源循環に道を拓こうとしている。

今後の熔融処理技術の評価は環境負荷や処理コストの面だけではなく、資源循環性

に重きをおかねばならないと思考される。その観点から溶融炉内における微小粒子の挙動は重要であり、可能な限り飛散を抑制することが重要になる。本章は資源循環性すなわち溶融飛灰の山元還元性から上流側を考察したものである。

参考文献

- 1) 狩野 武：粉体粒子の挙動、P.319、(株)産業技術センター(1977)
- 2) 砂防学会体系編集委員会編、砂防学体系シリーズⅢ-9 海岸の砂防、石崎書店(1985)
- 3) 堀川清司：[新編]海岸工学、東京大学出版会(1991)
- 4) Chepil, W.& Woodruff, N：The physics of wind erosion and its control. In Advances in Agronomy, A. Norman (Ed.). Academic Press, New York (1963)
- 5) 花嶋正孝、長野修治、河内山謙司、菊池慎二、田代晃一：焼却灰を用いた覆土助材に関する実験的研究、廃棄物学会誌、Vol.6、No.1、pp.46-53(1995)
- 6) 松藤敏彦、東條安匡、松尾孝之、田中信寿：埋立地における焼却残渣飛散要因と防止に関する小風洞を用いた実験的研究、廃棄物学会論文誌、Vol.13、No.4、pp.175-183(2002)

第5章 低酸素雰囲気下での熔融処理における鉛の挙動に関する実験的研究

廃棄物処理の目的は廃棄物の無害化が第一義であるが、その手段として熔融処理を考える場合、別な見方は「熔融処理の主目的は高温操作によって廃棄物から鉛などの有用な低沸点重金属等を分離・回収し残ったスラグを安定化、利用しやすくするとともにその過程においてダイオキシン類を分解することにある。」ということができる。

今般一般廃棄物と下水汚泥の熔融スラグについて JIS 化がなされ、コンクリート用骨材として JIS A5031、道路用骨材として JIS A5032 が公布された^{1, 2)}。その両者において有害物質の含有量基準と溶出量基準が規定され、今後スラグ有効利用のための安全基準と位置付けられることになり有用金属の分離という観点からも最小限の分離率を間接的に示しているといえる。しかしながら熔融処理は多くのエネルギーを必要とするため、低沸点重金属類の分離・回収を目的としての過度のエネルギー消費は資源的な観点からは本末転倒になる可能性がある。廃棄物からの有用金属の分離、スラグの安全性確保、使用するエネルギーの削減の3点は実際の熔融処理を行う上で重要な課題である。本章の目的は第2章でもふれたがガス・液体燃料を使用する燃料式熔融炉において燃比に影響を及ぼさない酸素分圧 5×10^{-3} MPa 程度の雰囲気での熔融操作において、スラグからの溶出を含めた鉛の挙動を実験的に把握することにした。またスラグの構成主成分は鉛の含有と溶出に影響を及ぼすと考えられる³⁾ことから主成分構成を変化させての実験を行いその影響を調べた。

5.1 実験試料と実験方法

5.1.1 実験試料

実験試料は A 清掃工場の焼却残渣を使用し、毎日 10kg ずつ 1 週間分サンプリングしそのコンポジット分を試料とした。含水率で 30～40%の水分を含んでいるため 105℃、24 時間の乾燥処理を行った。3 回測定した試料成分の平均値を表 5-1 に示す。

表 5-1 供試試料の分析結果

項 目	含有量[wt%]
SiO ₂	31.9
CaO	33.3
Al ₂ O ₃	17.0
Fe ₂ O ₃	5.9
SO ₃	2.1
K ₂ O	1.8
Cl	0.8

注: 供試試料は都市ごみ焼却主灰と飛灰の混合灰で含水率30～40%のものを105℃で24時間乾燥したもの
分析値は蛍光X線分析計で測定した元素をCl以外酸化物換算したもの

5.1.2 実験炉

実験炉の構造を図 5-1 に示す。実験炉はスラグの取出しが容易にできるようにノズル付の特殊ルツボを使用した。熔融時はアルミナ製のプランジャーでふたをしており、排出時、プランジャーを引き上げノズルから熔融スラグを排出させる構造である。排

出をさらに簡便にするため炉底部に温度調節用のヒーターを設けている。また炉内の雰囲気調整するための空気、窒素ガスを炉内に供給できるよう炉の側部に供給口を、供給口の反対側上面に排出口を設けている。

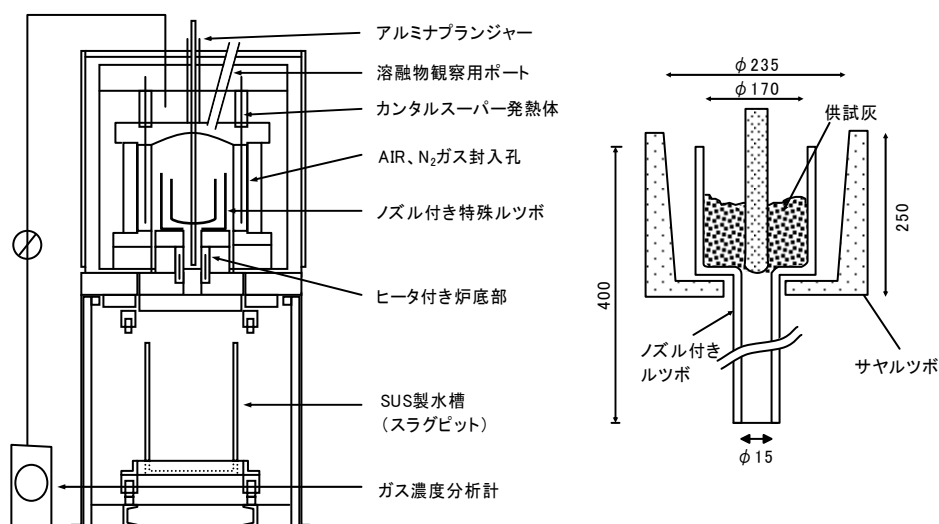


図 5-1 実験炉および特殊ルツボの構造

5.1.3 実験方法 1（加熱温度・時間と炉内雰囲気の影響に関する調査）

(1) 加熱条件

加熱時間を一定にして加熱温度と炉内雰囲気を変化させての実験は、まず表 5-1 に示す A 清掃工場の焼却残渣を乾燥させ、乾燥後の重量で 400g をノズル付き特殊ルツボに充填、実験炉内にセットすることから始まる。セット後加熱を開始、加熱過程における昇温速度は 300℃/時間とし、設定温度到達後その温度で 30 分保持する。電気炉内の雰囲気温度の測定は電気炉内に設置した R 熱電対で行った。溶融した試料（溶融スラグ）の排出は炉底部のヒーターによって加熱温度を上昇させるとともに、ノズルを塞いでいるアルミナプランジャーを上げてノズルから流下させる。下部に設置しているステンレス製水槽（スラグピット）には水を張っているため、流下させたスラグを水砕スラグとして取り出すことができる。設定温度（加熱温度）は 800、1000、1200、1300、1400、1500℃の 6 条件とし、溶融までに至らない未溶融試料は自然冷却後取り出す。また実験炉内の雰囲気は大気雰囲気と酸素分圧を下げた雰囲気とし、その調整は炉側面より大気または窒素ガスを供給することで行い、窒素ガス流量の場合は 20L/分および 40L/分の 2 条件とした。炉内の酸素濃度測定はジルコニア酸素濃度計で行った。窒素ガス流量 20L/分および 40L/分での酸素濃度はそれぞれ 6%、10%であった。

また上記の実験に先立って加熱時間の影響をみる実験を行い、大気雰囲気下で設定温度を 1350℃に固定し、設定温度到達後の保持時間を 0 時間（設定温度到達直後取り出し）、0.5 時間、1.0 時間、2.0 時間後に取り出した。

これらの実験で得られたスラグの主要成分は蛍光 X 線分析装置で測定した。鉛含有量の測定は全含有量の測定を目的として JIS K 0102 に基づく酸分解処理で試料を溶解

し、濃度の測定は原子吸光分析（島津製作所製 AA-6600）で行った。なお本実験の目的が試料の加熱前後における正確な物質収支を求めることではないため揮散物質の捕集装置等は設けていない。

(2) 溶融スラグの溶出試験方法

加熱温度と炉内雰囲気を変化させての実験で溶融スラグ化した試料について構成成分と鉛の溶出量を測定した。溶出試験における溶出操作は環境庁告示第 13 号法（以後環告 13 号法と表記）と連続低 pH 法で行い、元素分析は高濃度成分については原子吸光分析（島津製作所製 AA-6600）、微量成分については ICP-MS 分析（日本電子製 二重収束型（磁場、電場併用型）質量分析計 最高分解能 12000）で行った。公定法での溶出操作で環境庁告示第 46 号法によらず環告第 13 号法で行ったのはろ過操作における $1\mu\text{m}$ のフィルター使用により溶出量の評価がより明確になると考えたためである。

pH 依存性テストにおいて溶媒の pH を酸性側に維持しての溶出方法はいくつか実施されている⁴⁾ が、ここでの連続低 pH 法とは図 5-2 に示す方法である。

【基本操作】

- ・ スラグ粒径 0.5～5.0mm
- ・ 固液比 1 : 10
 全量が 1000mL 以上
- ・ 溶媒 精製水
- ・ 攪拌方法 攪拌羽根の回転
 (500～700rpm)
- ・ pH 4
- ・ 攪拌時間 6 時間
- ・ 酸試薬 硝酸
- ・ ろ過 $1\mu\text{m}$ ガラスフィルター

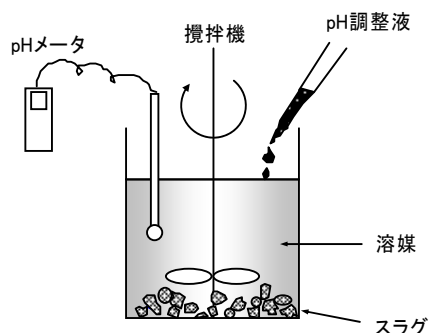


図 5-2 連続低 pH 法による溶出試験装置

5.1.4 実験方法 2（焼却残渣主成分の変動が鉛の挙動に与える影響調査）

廃棄物溶融スラグは数多くの元素で構成されているが、その中で含有割合が高い成分は SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 FeO の 4 種類であり、これらの構成比がスラグ全体の溶融温度や粘性に影響を与えるため、微量元素である鉛の挙動にもこの 4 成分が影響を及ぼすものと考えられる。4 成分の中で Al_2O_3 の変動は他の主成分に比べて小さいため、今回は SiO_2 、 CaO 、 FeO の含有割合を変えて鉛の挙動に対する影響を調べた。 SiO_2 、 CaO の含有割合を変えての実験においては CaO/SiO_2 が 0.5 から 1.5 の範囲になるよう基礎試料に珪砂を 20、10%、炭酸カルシウムを 5、10% 混合して試料を作成し溶融実験に供した。 FeO 添加実験においては、鉄の含有量が全体の 10～20%になるよう基礎試料に対する鉄の添加率を 1%、2%、5%と変えて実験を行った。

溶融は大気雰囲気下で昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、設定温度 1350°C 、保持時間 30 分で行い、得られたスラグに対し蛍光 X 線分析による成分分析と環告 13 号法に準拠した溶出

試験を行った。鉛含有量の測定と溶出量の測定は実験方法 1 に示した方法で行った。

5.2 実験結果

5.2.1 加熱温度・時間と炉内雰囲気中の鉛の挙動に与える影響

(1) 加熱時間が鉛の挙動に与える影響

図 5-3 に設定温度を 1350℃と固定し保持時間を変えて取り出したスラグの鉛濃度測定結果を示す。供試試料中に設置した熱電対で測定したスラグ取出し直前のスラグ温度は保持時間なしの場合は 1200℃、0.5 時間以上保持した場合は 1300℃であった。

図 5-3 からわかるように本実験条件における滞留時間の延長による鉛の揮散効果は顕著ではなかった。すなわち保持時間 30 分以上の場合のスラグ中鉛濃度に大きな変化はなく、保持時間 30 分で加熱時間以外の影響因子の評価が可能と考えられる。

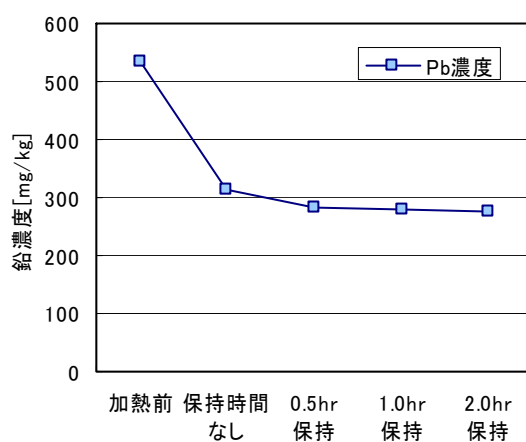


図 5-3 鉛濃度に対する滞留時間の影響

(2) 炉内雰囲気と加熱温度による鉛の挙動への影響

図 5-4 は加熱温度と雰囲気を変えた場合の固体試料中鉛濃度の変化を表したものである。この図から鉛の揮散は熔融現象が生じていない温度、すなわち大気雰囲気においては 1200℃付近から、低酸素雰囲気下では 1000℃付近から起こり始めていることがわかる。鉛の揮散は試料の灰の熔融が始まる前の 1000℃を超えると始まり、低酸素雰囲気下では温度の上昇とともに急激に進むが、大気雰囲気下では低酸素雰囲気下にくらべて穏やかであることがわかった。

図 5-5 は加熱温度 1300℃以上で生成されたスラグについて炉内酸素分圧と加熱温度の違いによるスラグ中の鉛含有濃度を示したものである。これらの結果から焼却灰中の鉛は熔融する前から気相への移行が起こり、かつ酸素分圧が低いほど、また加熱温度が高いほどこの現象は顕著であるといえる。スラグ中鉛の含有量に対する加熱温度と雰囲気の影響とを直接的に比較することはできないが、実炉における操作性を考えると大気雰囲気 1500℃でのスラグ中鉛濃度が酸素濃度 6%で 1200℃での試料濃度と同じレベルであることから低酸素濃度雰囲気下での運転が経済的、効果的であるといえる。

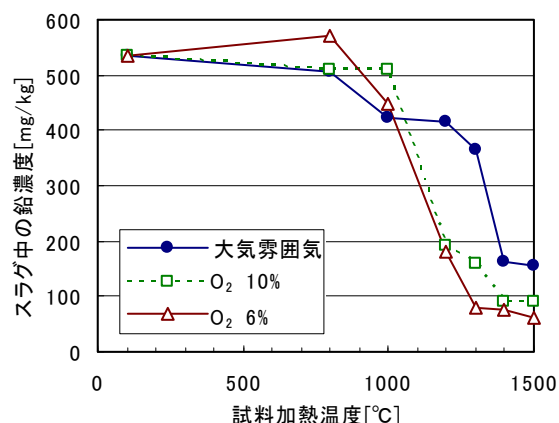


図 5-4 設定温度と鉛濃度の関係

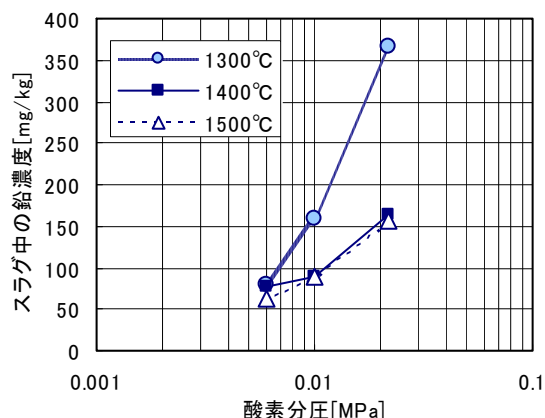


図 5-5 酸素分圧と鉛濃度との関係

(3) 生成スラグからの溶出特性

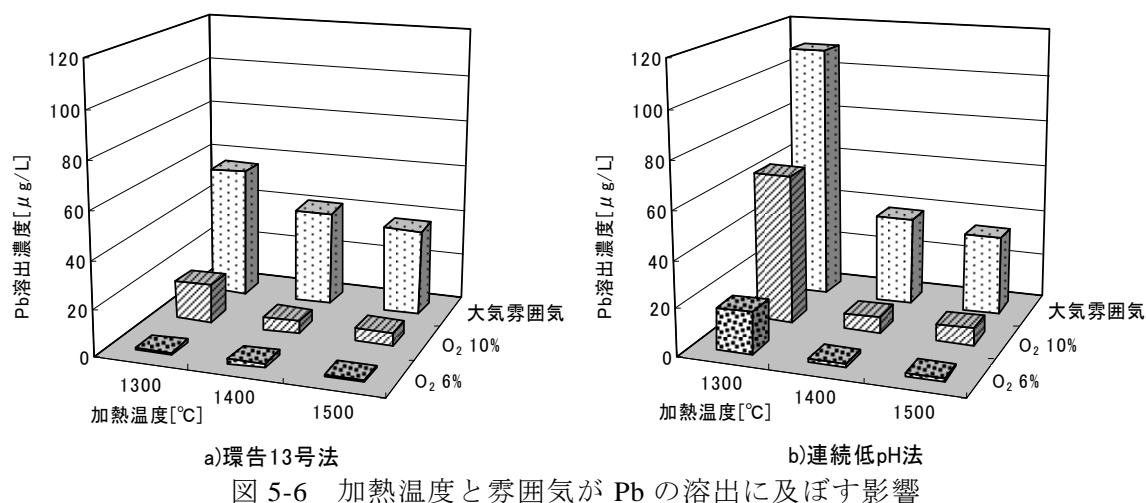
次に前述の実験で得られた水砕スラグについてその構成成分の溶出特性測定結果を表 5-2 と図 5-6 に示す。主要成分の溶出特性に対する雰囲気の影響は酸素分圧が低いほど、加熱温度が高いほど溶出量が少なくなる傾向を示した。鉛の溶出量に対しても同じ傾向であり、温度条件 1300℃大気雰囲気下で溶融したスラグの環告 13 号法による溶出値が 56 μ g/L であったのに対し、同じ温度条件で酸素濃度 10% の場合 16.5 μ g/L、酸素濃度 6% の場合 1.0 μ g/L と下がっている。同じ試料を連続低 pH 法で測定した数値は環告 13 号法に比べてより明確にその傾向を示している。

これらのことからスラグ中鉛含有量の低減と溶出抑制をあわせてスラグの安定化を図る場合、低酸素雰囲気での高温溶融処理は非常に有効な手段であるといえる。

表 5-2 環告 13 号法と低 pH 法による溶出試験結果

雰囲気	設定温度 [°C]	Si		Ca		Al		Fe		Pb	
		環告 13号法	連続低 pH法	環告 13号法	連続低 pH法	環告 13号法	連続低 pH法	環告 13号法	連続低 pH法	環告 13号法	連続低 pH法
大 気	1300	15.8	34.1	24.9	94.7	13.8	8.0	0.2	10.1	56	110
	1400	19.3	16.6	1.9	4.7	9.3	1.7	1.6	9.4	41	38
	1500	15.8	1.8	2.1	5.0	15.9	<0.1	1.7	9.5	37	34
O ₂ 10%	1300	0.9	3.2	9.1	20.1	4.9	<0.1	<0.1	2.2	16.5	64
	1400	1.0	2.1	1.1	3.1	1.5	0.2	0.7	1.4	5.4	6.9
	1500	1.0	2.4	1.0	2.6	1.3	0.5	0.4	1.4	5.5	7.1
O ₂ 6%	1300	2.6	2.6	7.6	32.8	1.9	<0.1	0.1	3.1	1.0	17.8
	1400	2.3	2.3	0.9	2.1	1.0	<0.1	0.6	1.9	1.7	1.5
	1500	1.9	1.9	0.7	1.8	0.7	<0.1	0.4	1.4	0.7	0.9

注：溶出試験値はPb以外mg/L表示、Pbは μ g/L表示



5.2.2 焼却残渣主成分の鉛の挙動に与える影響

(1) SiO₂、CaO の影響

表 5-3 は基礎試料に SiO₂、CaO 分を添加して溶融して得られたスラグに関する成分分析値と溶出試験値である。図 5-7 は主要元素の溶出を図で表したものである。

表 5-3 スラグ成分と溶出試験結果

項目	SiO ₂ 20% 添加スラグ		SiO ₂ 10% 添加スラグ		無添加スラグ (ブランク)		CaCO ₃ 5% 添加スラグ		CaCO ₃ 10% 添加スラグ	
	成分 分析値	溶出 試験値	成分 分析値	溶出 試験値	成分 分析値	溶出 試験値	成分 分析値	溶出 試験値	成分 分析値	溶出 試験値
Si	48.7	0.0	42.5	0.5	36	0.5	32.3	1.3	29.4	2.3
Ca	22.5	1.9	25.9	0.8	28.1	1.8	34.6	2.5	40.2	4.0
Al	13.5	0.0	14.8	0.2	16.2	0.4	14.9	0.5	14	1.3
Fe	10.3	0.1	11.6	0.4	12.1	0.5	11	0.5	9.7	0.1
Pb	459	0.1	415	3.5	323	7.0	331	3.7	339	0.5

注1: 成分分析値はPb以外は酸化物換算で%表示、Pbは金属でmg/kg表示

注2: 溶出試験値はPb以外mg/L表示、Pbはμg/L表示

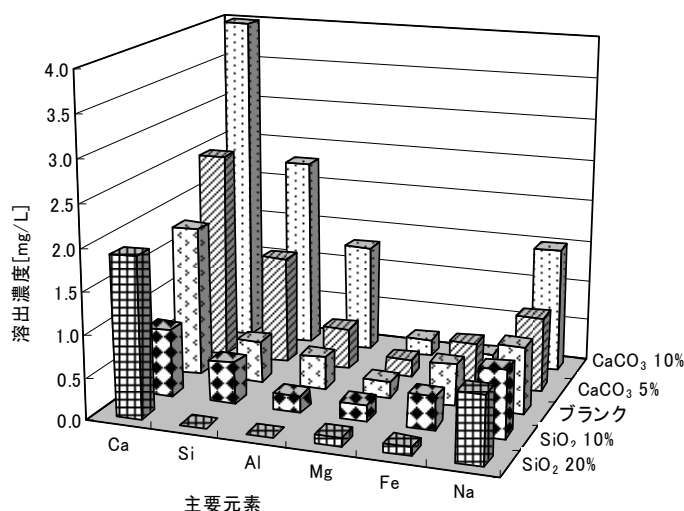


図 5-7 からわかるように SiO_2 の含有量が多くなるにしたがって構成成分の溶出量は少なくなっている。鉛の挙動に関しては、基礎試料から SiO_2 含有量が多くなると鉛の含有量は増加しているが溶出値は逆に低くなっている。これらの結果から SiO_2 の含有割合が大きくなるとガラス構造が安定し、粘性の増加から鉛揮散と鉛を含めた元素の溶出を抑制した可能性が示唆される。 CaO の含有量を増加していくと Ca 元素を含め Si 、 Al など主要元素の溶出量も増加しており、これはガラスネットワーク構造に関与しない過剰の Ca 原子が溶出したためではないかと考えられる。

鉛溶出量については、何も添加していないスラグに対し SiO_2 、 CaO 両方についてそれらの添加による鉛溶出抑制の効果が見られた。 SiO_2 添加の影響は前述したようにガラス構造の安定化によりスラグ内部からの鉛溶出が抑制されたものではないかと考えられるが、 CaO 添加の影響については定かではない。

(2) FeO の影響

Fe 添加実験の結果を表 5-4 に示す。鉛含有量は 2% 添加まではあまり変化していないが、5% 添加の試料では基礎試料に比べてほぼ 1/4 の含有量になっていた。

表 5-4 Fe 添加実験結果

成 分	無添加	1% 添加	2% 添加	5% 添加(1)	5% 添加(2)
Si	38.6	36.1	34.9	34.3	34.2
Ca	26.3	25.7	25.1	23.6	23.2
Al	17.4	17.0	18.3	16.3	16.5
Fe	9.4	12.2	14.1	19.0	19.5
Pb	465	557	588	121	109

注：Pb 以外の測定値は酸化物%表示、Pb は mg/kg 表示

現段階では鉄と鉛の酸化物生成標準エネルギーの差によるものか主要成分の構成比による熔融温度、粘性、その他の要因によるものかは判断できないが、5% 添加の試料における Fe 含有割合は 20% 近くになり、四成分 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ に関する状態図の評価ではこの含有割合になると熔融温度と粘性が下がること^{5~7)} から、 FeO の含有割合は鉛の挙動に対して一定の影響を及ぼしていると考えられる。いずれにしても FeO を含めた主要成分の影響は鉛の挙動に対して重要であるといえその説明は今後の課題と考える。

5.3 まとめ

本研究の成果をまとめると以下になる。

- (1) 実用的な熔融運転で容易に達成できる酸素分圧 $5 \times 10^{-3} \text{MPa}$ 程度の低酸素雰囲気下でスラグ中鉛含有量の低減効果が得られた。
- (2) スラグからの鉛溶出量は高温かつ低酸素雰囲気下で得られたスラグからの溶出量がその他のスラグからの溶出量より少なくなった。

- (3) スラグの構成主成分は鉛揮散に対して影響を及ぼす。本実験の結果では SiO_2 が多くなるとスラグ中に残る鉛の含有量は増えるが溶出量は減る傾向にあり、これは SiO_2 の添加によってガラス構造が安定化したと考えられる。

CaO を添加するとガラスネットワークに関与しない Ca が増え、その分 Ca の溶出量が増加していると考えられるが、鉛溶出の影響に対しては定かではない。

鉄を 5% 添加すると鉛含有量は添加前に比べて約 1/4 に低下した。スラグ中 FeO 含有割合も CaO 、 SiO_2 と同様、鉛の挙動に影響を与えていると考えられ、これら主成分の影響解明は今後の課題である。

参考文献

- 1) 日本規格協会：JIS A 5031（一般廃棄物、下水汚泥又はそれらの焼却灰を溶融固化したコンクリート用溶融スラグ骨材）、(2006)
- 2) 日本規格協会：JIS A 5032（一般廃棄物、下水汚泥又はそれらの焼却灰を溶融固化した道路用溶融スラグ骨材）、(2006)
- 3) 鄭承美、大迫正浩、金容珍：データベースを用いた都市ごみ焼却主灰から鉛の溶出特性解析、第 12 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.518-520(2001)
- 4) 酒井伸一、水谷聡、岸田拓郎、高月紘：溶出試験方法としてのアベイラビリティ試験と pH 依存性試験の検討、第 6 回廃棄物学会研究発表講演会論文集、pp.747-749(1995)
- 5) 福井寿樹、中塩信行、磯部元康、大竹敦志、涌井拓治、平林孝圀、中島幹男：雑固体廃棄物の溶融固化体製作条件に関する調査・検討（受託研究）、JAERI-Review 2000-033、p.82、日本原子力研究所(2001)
- 6) Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) , Slag Atlas 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, ISBN 3-514-00457-9
- 7) А.А.ГИММЕЛЬФАРЬ：ВЯЗКОСТЬ ШЛАКОВ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$, ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР(1968)
(ギムメリファルブ： $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ 四成分系スラグの粘性、ソ連科学アカデミー研究紀要 金属、1968 年、No.2)

第6章 廃棄物溶融スラグからの鉛の溶出に関する研究

第2章で述べたように廃棄物溶融スラグからの鉛の溶出に関してはスラグ本体からの溶出、または溶出操作の影響を研究した事例が多く、実運転で重要だと思われる付着水の影響についての知見は少ない。溶融スラグの取出方法は水（水砕水）に投入して取り出す方法（以下「水砕式」）と水を使わない方法とがあるが、実績的には水砕式が多い¹⁾。水砕式の場合、スラグに水砕水が付着するため溶出値に対する付着水の影響は十分予想される²⁾が、その影響度合いは直接的には判断できない。本章では、鉛の溶出値について水砕スラグに付着する水に起因するものとスラグのマトリックス崩壊に伴いスラグ自身から溶出するものの寄与を明らかにすることを目的とした。そのため実証プラントから生成された水砕スラグを試料として溶出試験を行い、溶出操作時間の溶出値に対する影響から付着水の寄与程度を把握し、また実験炉を使って、スラグ自身からの溶出による水砕水汚染の程度、特にスラグ中鉛濃度と溶出量との関係を調べた。さらに水砕水中の鉛汚染は溶融炉排ガスとの気液接触に起因するものとスラグからの溶出に起因するものが考えられるため、実証プラントにおいて運転開始からの水砕水の汚染進行状況を調査した。それらの結果、スラグからの鉛の溶出には付着水の影響が大きく、それは溶融炉排ガスとの気液接触によるものが主体であると推測された。

6.1 実験方法

6.1.1 実証プラントと実験炉の概要

本研究では、実プラントにおける鉛の挙動を調査するために、実操業しているプラント（以下「実証プラント」）を、またスラグ自身からの鉛の溶出を調べるために実験室における実験炉を使用した。実証プラントのフローと実験炉の構造をそれぞれ図6-1、図6-2に示す。

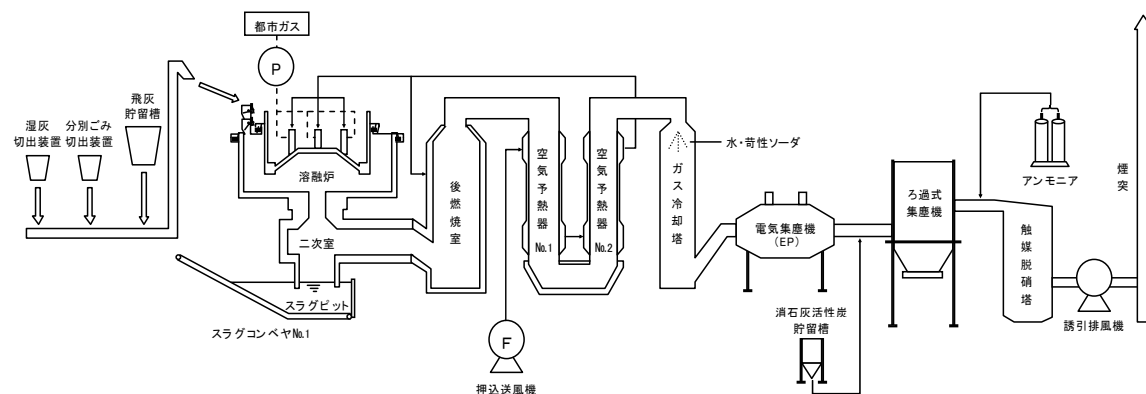


図 6-1 都市ゴミ焼却残渣溶融実証実験プラントフロー

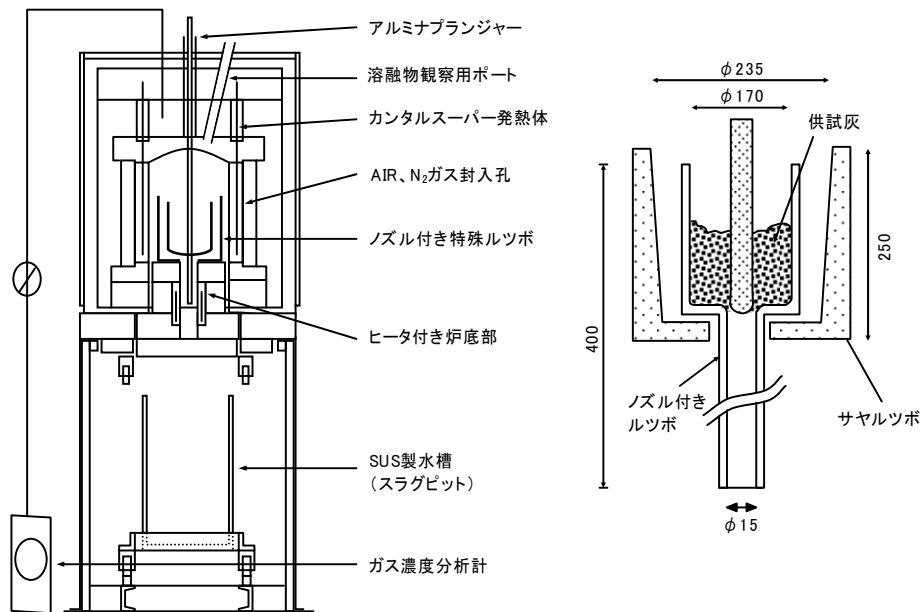


図 6-2 実験炉および特殊ルツボの構造

実証プラントは都市ごみ焼却残渣（含水率 20%の湿物基準）を 1 日あたり 20 トン溶融できる規模である。溶融炉形式は回転式表面溶融炉であり、燃料として都市ガスを使用した。排ガス処理系には電気集じん器とバグフィルタを直列に配置している。スラグは、主燃焼室（溶融室）から出滓口（スラグポート）を経由して水を張ったスラグピットに直接投入され、底部に配置されたコンベヤで外部に取り出す水碎式である。水碎水は苛性ソーダ液の自動添加により pH7 前後の中性に調整されている。溶融排ガスは二次燃焼室において常に水碎水に接触している状態である。

図 6-2 に示した実験炉では水碎スラグの製造ができるようにするため、ノズル付の特殊ルツボを使用し、溶融後のスラグ排出を簡便にするため炉底部に温度調整用のヒーターを取り付けた。溶融したスラグはノズルから下部に設置したステンレス製水槽に落下し、水碎スラグとして取り出せるようにしている。図から明らかなように水碎水と排ガスの気液接触は起こらない。

6.1.2 水碎スラグからの鉛溶出要因に関する実験方法

水碎スラグからの通常の溶出試験によって得られる濃度の由来は、スラグに付着する水碎水中の鉛と表面溶出、内部拡散、溶解度支配を含めたスラグ自体から溶出する鉛とが考えられる。汚染水の影響であれば溶出試験開始後すぐに鉛が溶出し飽和に達するが、スラグ自体からの溶出であれば溶出振とう時間とともに鉛濃度が増えていくはずである。

そこで本研究では実証プラントで得られたスラグを環境庁告示第 13 号法（以下「環告 13 号法」）に準拠した溶出操作で溶出させ、振とう時間と鉛溶出量との関係を調べた。実験に用いたスラグの成分は SiO_2 31.4%、 CaO 34.2%、 Al_2O_3 17.4%、 Fe_2O_3 8.9% Pb 64mg/kg であった。

溶出操作において振とう開始後、直後（ブランク）、1分、5分、10分、20分、30分、1時間、2時間、4時間、5時間、6時間、8時間、24時間後にそれぞれ20mLずつサンプリングし、各々 $1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルタでろ過した。得られたろ液について元素濃度を定量した。また比較のために供試スラグを洗浄したスラグ（以下「洗浄スラグ」）を用いて同様の試験を行った。洗浄スラグとは、供試スラグに対して尼崎市水道水を用いて濁りがなくなるまで約30分かけてデカンテーションを繰り返し、その後水道水による洗浄水を捨て新たにスラグ重量に対してその10倍の精製水（純水）で振とう洗浄を1時間行い、吸引ろ過でスラグを取り出し乾燥処理を行ったものである。なお元素濃度の測定は高濃度成分については原子吸光分析（島津製作所製 AA-6600）、微量成分については ICP-MS 分析（日本電子製 二重収束型（磁場、電場併用型）質量分析計、最高分解能 12000）で行った。

6.1.3 スラグから水砕水への鉛溶出確認実験方法

図 6-2 に示した実験炉を使ってスラグから水砕水への鉛の溶出を実験的に調査した。都市ごみ焼却残渣 500g を大気雰囲気、設定温度（加熱温度） 1350°C の条件で熔融し、あらかじめ pH 調整した 2L の精製水を入れたスラグピット中に投入し水砕スラグを作成した。水砕水を $1\mu\text{m}$ のガラスフィルターでろ過し、ろ液の鉛などの元素濃度を測定した。鉛は両性金属であるため水砕水の pH を酸性側（pH4）、中性（pH7）、アルカリ性側（pH10）として実験を行った。pH 調整には塩酸（酸性側）と苛性ソーダ（アルカリ性側）を使用した。

焼却残渣の成分は SiO_2 32.1%、 CaO 32.6%、 Al_2O_3 18.1%、 Fe_2O_3 6.6% Pb 500mg/kg であった。さらにスラグ中の鉛含有量が溶出に及ぼす影響を調べるため、鉛（ハンダ）を焼却残渣に添加し同様の実験を行った。その添加量は都市ごみ焼却残渣に対し 0.5%、1.0%、2.0% になるようにした。

6.1.4 実証プラントにおける水砕水中の鉛濃度変化調査方法

実証プラントでの水砕水中の鉛濃度の変化は、運転開始前を含めて一定時間ごとに水砕水をサンプリングすることによって調査した。サンプリングの期間はスタートアップから定常運転に移行し水砕水 pH が平衡に達するまでとし、調査期間中、水砕水の pH 調整はしなかった。採取した試料は $1\mu\text{m}$ のガラスフィルターで吸引ろ過し、0.1% の硝酸を添加したものを原子吸光分析により定量した。鉛などの分析は総イオン濃度が 10mg/L 以下となるように超純水で希釈した後 ICP-MS で定量した。

6.2 実験結果

6.2.1 水砕スラグからの鉛溶出要因に関する実験結果

6.1.2 項に示した実験方法による各振とう時間毎の主要元素の溶出濃度を図 6-3 に示す。

図からわかるように各元素の溶出特性はおおむね 2 つのパターンに分けられる。それは Ca にみられるように溶出操作開始直後から溶出し、ある一定時間後に飽和に達するパターンと、Al、Fe、Mg にみられるように振とう時間とともに徐々に溶出して

くるパターンである。また洗浄スラグと未洗浄スラグとで溶出量に顕著な差があるのは Ca である。

これらの結果から Al、Fe、Mg 溶出濃度には付着水の影響が少なく、溶出はスラグ自体からの溶出によるものと考えられ、Ca には付着水の影響が強いと考えられる。

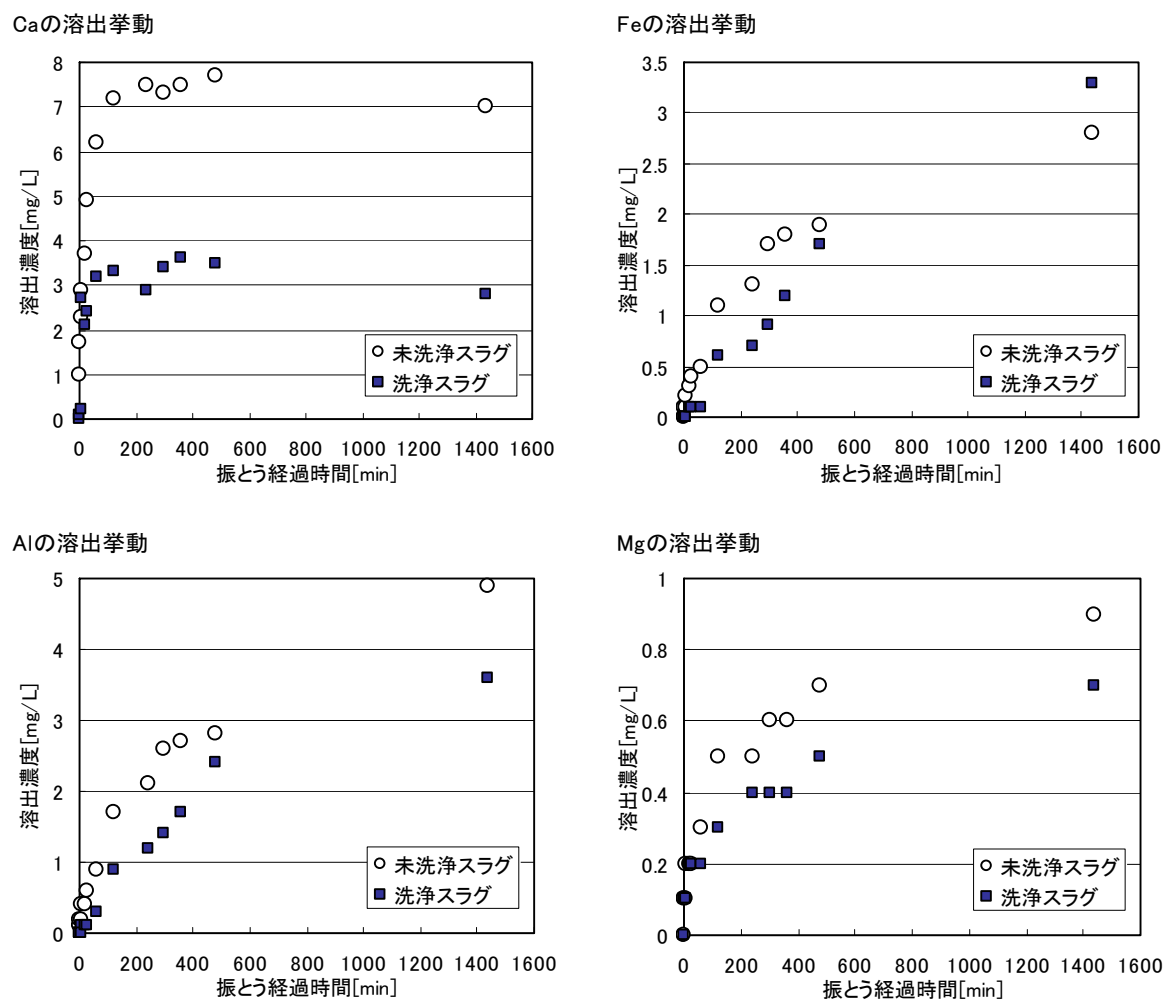


図 6-3 環告 13 号法による主要元素の溶出パターン

鉛の溶出特性を図 6-4 に示す。鉛は振とう開始直後から一定速度で溶出し、約 30 分後からその速度を減じて溶出を継続しており、かつ未洗浄スラグと洗浄スラグとで溶出量に差がある。初期溶出量に差があるところは Ca の溶出パターンと似ているが、振とう時間とともに溶出量が漸増している傾向は Fe、Al、Mg の溶出パターンに似ている。24 時間振とう後の未洗浄スラグの溶出値が 8 時間振とう後の溶出値より増加していないがこれは溶媒中の他の溶解物質などの影響が考えられる。初期溶出量の差が全て付着水の影響とすることはできないが、鉛の溶出は振とう初期には付着水の影響が大きく、その後はスラグ自体から徐々に溶出してくるものと考えられる。

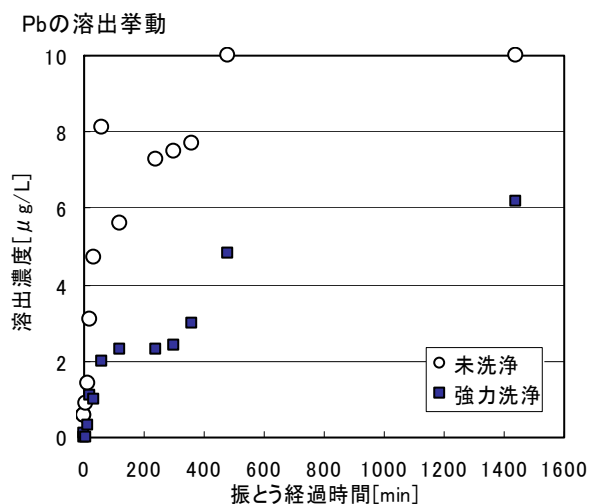


図 6-4 環告 13 号法による鉛の溶出パターン

6.2.2 スラグから水砕水への鉛溶出確認実験結果

6.1.3 項に示した実験方法によって pH 調整を行い、その中でスラグを水砕することによって得た水砕水中の元素濃度分析結果を表 6-1 に示す。

初期値 pH4 の酸性条件での溶出操作における最終 pH はカルシウムなどの溶解によって 5.3 に上昇した。溶出濃度に関しては、この表から分かるように、両性金属である Zn、Al、Pb は中性付近での溶出濃度が最も低い数値を示している。これらの結果から、スラグ自身から水砕水中にその構成成分が溶出すること、両性金属である鉛の溶出を抑制するためには水砕水の pH 値を中性付近に維持しておくことが重要であることが分かった。

表 6-1 水砕水の pH 値と水砕水中の元素濃度分析結果

水砕水の 初期pH値	水砕水の 最終pH値	溶出元素 [μ g/L]					
		Ca	Fe	Mg	Zn	Al	Pb
4.0	5.3	940	230	110	150	120	0.4
7.0	7.6	860	<10	30	<10	<10	0.3
10.0	9.4	170	<10	10	210	150	10

注:PbはICP-MSによる定量、他は原子吸光分析

熔融前試料（焼却残渣）に鉛（ハンダ）を添加して前述と同様の実験を行った結果が表 6-2 と図 6-5 である。これらの結果から分かるように、供試試料中の鉛含有割合が多いほどスラグ中の鉛含有割合も高くなり、また水砕水中の鉛濃度も高くなった。スラグ中の鉛含有量と水砕水中の鉛濃度との間には比例的関係が認められた。鄭ら³⁾による焼却主灰での鉛含有量と溶出量の関係をもとめた調査結果も同じ比例関係を示していることから鉛含有量と溶出量とは一定の関係があることが示唆される。今回の実験結果からはスラグ中鉛の約 0.06%が液側に移行したと計算される。この移行率はスラグ構成主成分や熔融状態に大きく影響されるため一般的な数値にはならないが、

有意な量の鉛がスラグ自身から水砕水へ移行するといえる。

表 6-2 供試灰、スラグの Pb 含有量と水砕水の Pb 濃度

試料名	供試灰のPb濃度 [mg/kg]	スラグ量 [g]	スラグ中のPb濃度 [mg/kg]	水砕水2L中の Pb濃度[μ g/L]
Pb無添加スラグ	500	445	120	18
0.5%Pb添加スラグ	5500(計算値)	440	605	92
1.0%Pb添加スラグ	10500(計算値)	430	5450	294
2.0%Pb添加スラグ	20500(計算値)	455	13100	1800

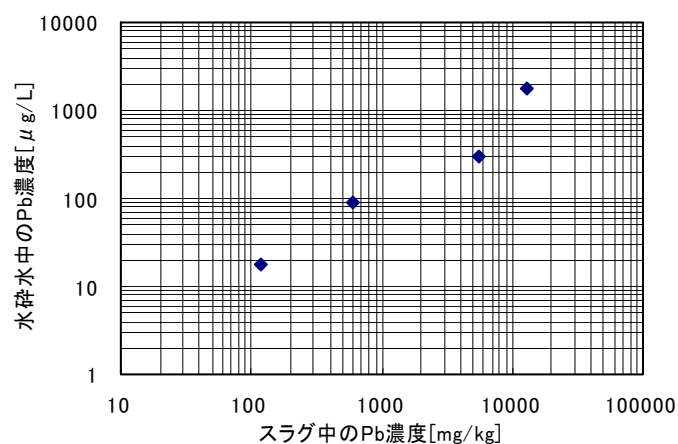


図 6-5 スラグ中の Pb 含有量と水砕水の Pb 濃度

6.2.3 実証実験プラントにおける水砕水中の鉛濃度変化調査結果

6.1.4 項に示した調査方法によって水砕水の性状変化を調査した。このときの焼却残渣中鉛含有量は 500mg/kg であった。

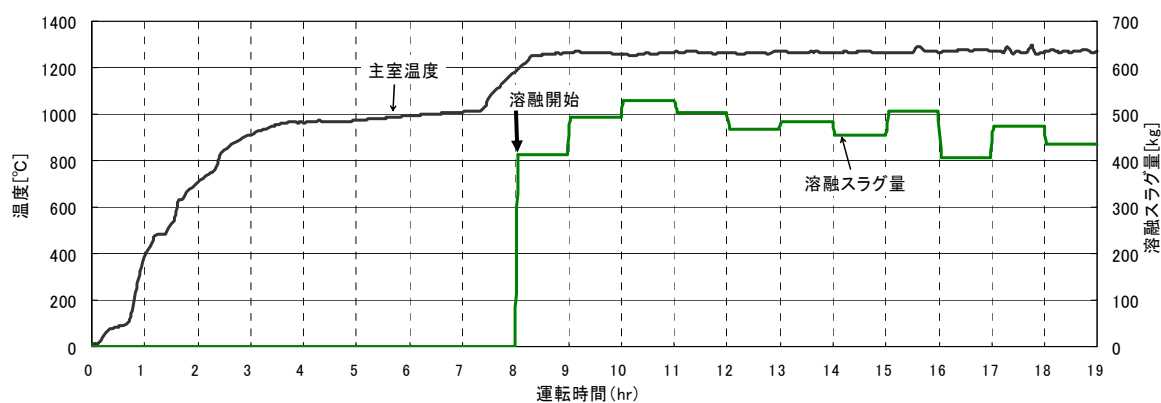


図 6-6 主燃焼室温度と溶融スラグ量の経時変化

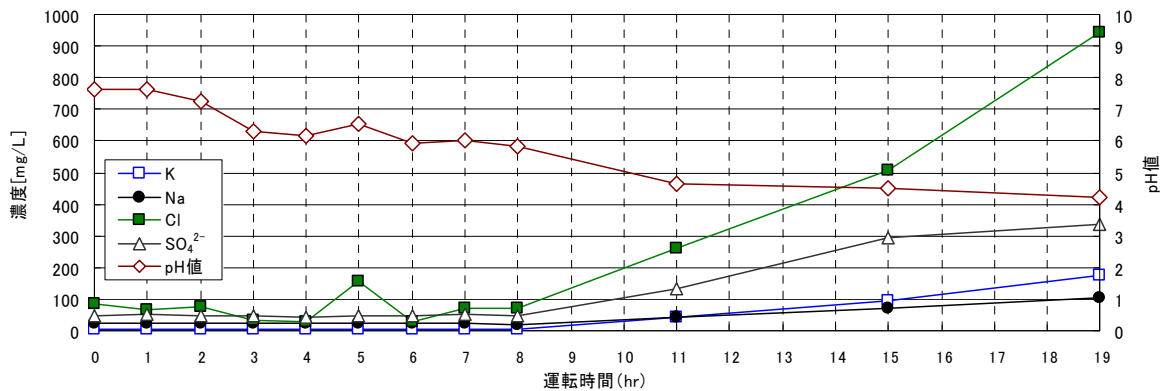


図 6-7 水砕水中の K、Na、Cl、SO₄²⁻濃度と pH の経時変化

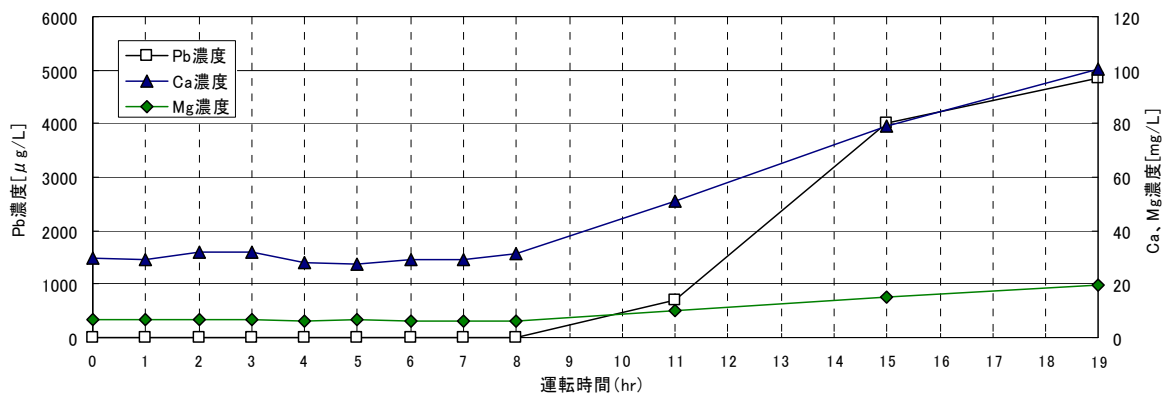


図 6-8 水砕水中の Pb、Ca、Mg の経時変化

図 6-6 は主燃焼室の雰囲気温度と熔融スラグ量の経時変化を示したものであり、図 6-7 は同じく水砕水中の K、Na、Cl、SO₄²⁻濃度と pH 値の経時変化を、図 6-8 は水砕水中の Pb と Ca、Mg の経時変化を示したものである。

図 6-6 に示したように、主燃焼室のバーナ着火から 8 時間後に主燃焼室温度が 1200℃ 以上となり熔融が始まった。その後主燃焼室温度は約 1300℃ を維持し、スラグの発生量は 400～450kg/h の範囲であった。水砕水の pH は図 6-7 から分かるようにバーナ着火から下がり始め、運転前 7.6 であった pH 値は熔融開始時には 5.8 となり、その後約 4 まで下がった。

K、Na、Cl、SO₄²⁻の濃度はバーナ着火から熔融開始までは大きな変化はないが、熔融開始後はその濃度が上昇した。この傾向は図 6-8 に示した Pb、Ca、Mg でも同様であった。水砕水 pH の変動は、バーナ着火後から熔融開始までの期間においては主燃焼室にある焼却残渣の温度上昇に起因する酸性ガスの影響により pH 値が低下したと考えられ、熔融開始後は新たな焼却残渣の供給に伴う酸性ガスの増加、スラグの水砕水への流入などにより pH4 まで低下していったと考えられる。

水砕水中の K、Na、Cl、SO₄²⁻の値は熔融開始直後から増加しており、その増加量から主燃焼室において揮散分離し排ガス中に含まれる K、Na、Cl、SO₄²⁻が水砕水表面における気液接触で水砕水側に移行した結果と考えられる。Ca、Mg などの高沸点

物質は 1300℃の雰囲気では揮散しないため、水砕水中に投入されたスラグからの溶出により漸増したと考えられる。

水砕水中の鉛濃度の変化傾向は K、Na、Cl、 SO_4^{2-} と同じであり、溶融開始から増加が始まっている。溶融開始から 11 時間目までの鉛収支を求めると表 6-3 となる。

表 6-3 溶融処理における鉛の収支

項 目	内 容
インプット(処理物中の鉛総量)	618kg/h×500mg/kg×11h =3.399kg (100%)
アウトプット	
スラグ中の鉛量	445kg/h×64mg/kg×11h =0.313kg (9.22%)
水砕水中の鉛量	5m ³ ×4.854mg/L =0.024kg (0.71%)
ダストへの移行分	3.399kg－(0.313+0.024)kg =3.062kg (90.1%)

6.2.2 項で得られた、スラグから水砕水中への鉛の移行率 0.06%の数値がこの実証試験にも適用できると仮定すると、スラグ中の鉛量 (0.313kg) の 0.06%、すなわち 0.188g が水中に移行すると計算され、これは水砕水中に存在する鉛量のわずか 0.78%に相当する。これらの結果から、水砕水への鉛の移行はその大部分が排ガス中に含まれる鉛の気液接触による移行と考えられる。

6.3 まとめ

本調査・研究をまとめると以下のようになる。

- (1) 排ガスが水砕水に接触する構造の溶融炉において、スラグからの鉛の溶出に関しては付着した汚染水（水砕水）に起因するものとスラグ本体の崩壊に伴うものがあり、その中で汚染水の影響は無視できないレベルである。
- (2) 排ガスの影響を排除した実験により水砕水へのスラグ中鉛の移行現象が確認され、鉛が両性金属であるため水砕水 pH が中性付近のとき最も移行率は小さくなった。
- (3) 同上の実験によって、被処理物の鉛含有量が増加するとスラグ中鉛の含有量および水砕水中鉛濃度が増加することが分かった。
- (4) 排ガスの影響を確認する実証プラントでの調査によって水砕水に移行する鉛の大部分は気液接触によって排ガスから移行したものと考えられる。

これらの結果から鉛を含む廃棄物の溶融処理でスラグからの鉛溶出を防ぐためには、

- ① 溶融処理過程において鉛の分離を促進しスラグ中鉛濃度を下げる
- ② 水砕方式のスラグ取り出しにおいては、可能な限り排ガスが水砕水表面に接触しないようにすること
- ③ 水砕水の pH は中性付近に調整すること
- ④ 水砕水処理を行い水砕水中の鉛濃度を一定レベル以下に制御すること
- ⑤ スラグ有効利用のための加工処理を行う場合は付着水の除去（洗浄）工程を入れることが望ましいこと

などの対策の重要性が示唆される。

参考文献

- 1) (社)日本産業機械工業会 エコスラグ利用普及センター：循環社会の輪をつなぐ
ごみと下水の溶融スラグ（エコスラグ）有効利用の課題とデータ集（2005 年度版）
（2005）
- 2) 伊藤純一、戸原拓哉、土田真弓、小俣雅嗣、鹿野内紀典、横山周平：一般廃棄物
溶融スラグからの Pb の洗浄・溶出挙動による Pb の存在形態の推定、第 15 回廃
棄物学会研究発表会講演論文集、pp.1042-1044(2004)
- 3) 鄭承美、大迫政浩、金容珍：データベースを用いた都市ごみ焼却主灰から鉛の溶
出特性解析、第 12 回廃棄物学会研究発表会論文集、pp.518-520(2001)

第7章 結論

第1章の冒頭に掲げたテーマ『日本において廃棄物の熔融処理は必要か』に対し、その答えは『必要』ということになる。周囲を海で囲まれ山地が多く、かつ人口過多、輸入資源の加工で生計を立てている日本において人間に影響を及ぼさない土地は存在しない、ということである。減容・減量化が廃棄物処理の第一歩であるが、そのための圧縮、乾燥、焼却というような技術だけでこの日本の環境を守ることはできなくなってしまっている。熔融は最大限の減容・減量効果が得られ、かつ将来的に必要と思われる低沸点重金属類の熱的分離作用があるため、廃棄物処理における熔融の位置付けは技術論において現在のところ最終の位置にあるということができる。

しかしながら熔融処理を行うためには1300℃以上の高温を必要とし、ややもすれば多大のエネルギーを投入することになり、しばしば人間環境の汚れとエネルギー資源の節約との天秤にかけられそうになる。廃棄物処理の理想は『廃棄物を廃棄物で処理し新たな廃棄物を生み出さない』、すなわち廃棄物をうまく組み合わせて貴重な天然資源の使用量を抑えて処理後の生成物は資源として利用できる形にし、それを最低のコストで実現することである。本論文は上述の意味で熔融処理を行う上での実用的な問題点を抽出し、それに対する課題解決を試みたものである。

第2章は本論文に関する今までの研究事例を述べた。その中で注目すべきは、当然のことながら廃棄物灰分の構成が地殻中濃度、岩石、粘土など地球構成物質に類似していることである。地球構成物質の大部分は SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 で構成され、その鉱物は石英、長石、雲母、角閃石、輝石、かんらん石の6種類であることから、廃棄物灰分の熔融性も上記四成分とその結晶性で整理されるべきと考えられた。

第3章は、廃棄物の熔融処理を行う上で最も効果的なことは廃棄物灰分の熔融温度を可能な限り低下させること、という命題に対し、 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO 四成分において従来の CaO/SiO_2 に代表される塩基度指標よりも Al_2O_3 を一定とした三成分図（四成分平衡状態図）による評価の方が適用しやすことを示したものである。しかしながら実際の廃棄物は種々の鉱物も含まれているため鉱物の結晶性の影響も勘案する必要がある。この四成分平衡状態図を使って廃棄物の中では最も処理困難といえる豊島の不法投棄廃棄物の均質化・成分調整を行ったところ、十分適用できることが確認できた。しかしながら多様な廃棄物は四成分のみで構成されているわけではなく、その他少量でも熔融処理性に影響を及ぼすNa、K、Mg、Crなどの評価が今後の課題と考えられる。

第4章は熔融炉本体からの飛散の問題をテーマにした。廃棄物は四成分平衡状態図を使って熔融温度が最低になるように調整された後、熔融炉に供給され熔融処理されることになるが、熔融炉内で熔融作用を受けず外部に排出される、すなわち熔融炉を「通過する」部分が多いと処理の目的から外れることになる。廃棄物熔融炉は多くの機種があり、ある程度飛散を前提としてプラント構成されているものもあるため、一般的な考察ができない。本論文においては回転式表面熔融炉での炉室における微小粒子の挙動を理論的な側面と実際の熔融運転での実測値とで考察した。その結果、飛散に関しては微小粒子を含む処理対象物を中空から炉内に供給するのではなく、炉内の熔融面上に滑らすようにして供給する方法によって飛散率が処理対象物灰分の0.1%

前後と非常に低いレベルになることがわかった。処理対象物の灰分は溶融スラグもしくはダスト（溶融飛灰）のどちらかに移行するため、スラグの利用、溶融飛灰の資源化処理（山元還元）を考えた場合、飛散物を最少にすることが望まれ、そのポイントは処理対象物の粒子径と風速との関係となり、供給方法において「風のあるところに供給しない」ということになる。

第5章は溶融処理性能の中で最も重要な性能、低沸点重金属類の揮散分離に関して鉛を対象にし、その挙動を調査したものである。鉛の挙動に関する因子は多く、それらに関する研究事例では廃棄物中の鉛を排ガス中に揮散させ溶融スラグに入らないようにするためには還元雰囲気下での溶融処理に効果があるとされている。

還元雰囲気を達成するためには、燃料式の場合、不完全燃焼の状態をつくり、その後段で完全燃焼させるという方法が取られるが、その際投入熱量の一部は損失熱として計上される。実用的には熱損失を生じない低酸素雰囲気（残存酸素濃度 5%前後）で期待される揮散分離、かつその状態で得られたスラグからの鉛の溶出が基準値以下であればそれが最も望ましい姿となる。本論文では溶融温度（雰囲気温度）1300～1400℃、酸素分圧 5×10^{-3} MPa 程度の低酸素雰囲気下での溶融実験からその状態で十分な揮散効果が得られ、かつそのスラグからの鉛溶出量も低いレベルであることを確認した。またスラグを構成する主成分（ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ ）の鉛の挙動に対する影響も重要なことから、 SiO_2 、 CaO 、 FeO の成分構成を変えての実験を行ってそれらの影響があることを確認したが、十分な考察ができず今後の課題として残った。

第6章は溶融スラグからの溶出現象に対し実用的な面から考察した。溶融スラグの取出し方法は水をくぐらせてから排出する方法（水砕方式）が一般的であるが、スラグには 5～10%の水砕水が付着する。その水砕水が鉛などで汚染されている場合は溶出試験においてその影響が発現する。その影響を把握するため、実験炉で溶融スラグ自身から水砕水へ移行・溶出する鉛の割合を算定した量と実証プラントでの水砕水への排ガスからの鉛移行量を比較した。その結果、水砕水の鉛の大部分は排ガスからの気液接触で水砕水へ移行したものであることが判明した。スラグからの鉛の溶出を防止する一面は水砕水管理にあるともいえる。スラグ自身から鉛の溶出現象の把握はもちろん重要であるが、実用的な面において水砕水管理も無視できない事象であると考えられる。

以上、本論文では実用的な見地から、多成分系である廃棄物を効率よく、安定的に溶融処理する方法において $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$ 平衡状態図を利用することにより溶融温度の低下が図れること、溶融炉内においては飛散現象を防止することが重要であること、経済的な面も考慮して鉛の揮散分離を図るためには強還元雰囲気までは必要なく低酸素雰囲気での運転で効果があること、スラグの溶出値を規制値以下にするためには水砕水の水質管理が重要であること、を示した。

廃棄物に対する溶融処理の適用は単なる減容・減量化を目的とするものではなく、その有害性から環境汚染を引き起こす廃棄物に対し、高温雰囲気のもとエントロピー的に周辺環境に拡散していく鉛等低沸点重金属類を熱化学的に分離・回収しその過程でダイオキシン等を分解・無害化するためのものである。有害な廃棄物の溶融処理に

より現状の一方通行型の廃棄物処理・処分方法を資源循環型に変えることができる。国土狭隘な日本において廃棄物の熔融処理は将来、さらに多様化するであろう日本の産業構造を土台から支えうる唯一の方法といえる。熔融処理は高温雰囲気を必然とするため多大のエネルギーが必要となり、本研究の考察外であるが熔融のための加熱源として廃プラを利用すれば省エネルギーが図れ、また熔融温度を下げるために使用する融点降下材に下水汚泥や貝殻等他の廃棄物を利用すればシステム全体として「廃棄物を廃棄物で処理する」という目標を実現することが可能となる。有害廃棄物を、その他の廃棄物を使って、「無理なく」資源化できれば、その時初めて熔融処理システムは人間生活にとって必要不可欠なシステムになりうると考える。

廃棄物処理において歴史が浅く、技術的にも未だ発展途上にある熔融処理技術が、将来「なくてはならないシステム」になることを念じ、本論文がその一助になれば望外の喜びとするところである。

謝 辞

本研究を進めるにあたり全体から細部にわたり懇切丁寧に指導を賜り、また督励をいただきました京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 武田信生教授 に心より感謝申し上げます。また、副査としてご指導、ご鞭撻を賜りました 森澤真輔教授、酒井伸一教授の両先生に厚く御礼申し上げます。

学力試問をご担当いただきご苦労をおかけいたしました、津野洋教授、田中宏明教授、かたじけなく存じます。

論文のでき具合を常に気にかけていただき励ましの言葉をいただきました 高岡昌輝助教授 に謹んで御礼申し上げます。

本研究のみならず種々の場面で指導・助言・手伝いをいただきました美濃資源開発 笠井節一氏、吉川猛氏、西條寿真子氏 に心より御礼申し上げます。

実験実施や分析・解析で手伝っていただきました (株)クボタ 旧環境研究部の 贅川豊、上林史朗、佐藤淳、岡田正治、吉岡洋仁、中井志郎、池田正広、倉田雅人、後藤謙治、富田成彦、仲井文彦、釜田陽介、立道隆幸、加納弘也、神谷徹、田島博、清田哲夫、松永保 の各氏、旧技術開発研究所の谷登志夫、井上勝支、両氏に深く感謝申し上げます。

くじけそうになった時叱咤激励をいただきました 木村哲雄氏、 図表作成などで大変お世話になりました 小山今日子氏 に深謝申し上げます。

論文完成を夢見ていました母、故 阿部キヨ に論文完成を報告すると共に応援し続けてくれました妻、良美 に「ありがとう」の言葉を送ります。

平成 19 年 1 月
阿部 清一